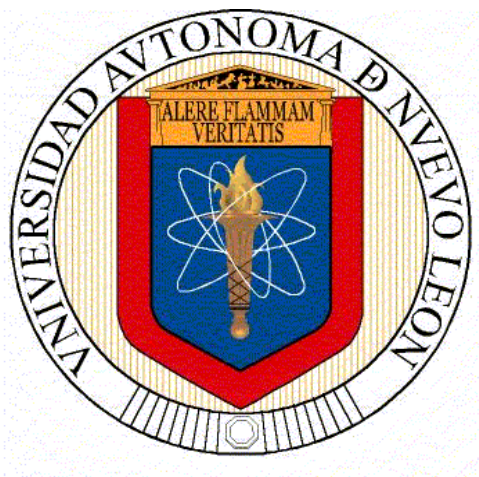


**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**



**SÍNTESIS Y APLICACIÓN DE CATALIZADORES BIMETÁLICOS Pt Y Pd
CON Fe SOBRE ALÚMINA EN LA DESORCIÓN DEL FURFURAL Y LA
HIDROGENACIÓN DEL 2-METILFURANO.**

POR

GLORIA LOURDES DIMAS RIVERA

**COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIAS CON ORIENTACIÓN EN PROCESOS SUSTENTABLES**

JUNIO 2015

Síntesis y aplicación de catalizadores bimetálicos Pt y Pd con Fe sobre alúmina en la desorción del furfural y la hidrogenación del 2-metilfurano.

Aprobación de la Tesis:

Dr. Javier Rivera de la Rosa
Asesor de la Tesis

Dr.
Secretario

Dr.
Vocal

Dr.
Vocal

Dr.
Vocal

Dra. Ma. Araceli Hernández Ramírez
Jefe de la División de Estudios de Postgrado

AGRADECIMIENTOS

RESUMEN

Gloria Lourdes Dimas Rivera

Fecha de Graduación: Enero, 2015

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ciencias Químicas

Título del Estudio: Síntesis y aplicación de catalizadores bimetalicos Pt y Pd con Fe sobre alúmina en la desorción del furfural y la hidrogenación del 2-metilfurano.

Número de páginas: 95

**Candidato para el grado de Doctor
en Ciencias con orientación en
Procesos Sustentables**

Área de Estudio: Catálisis y Procesos Sustentables

Propósito y Método del Estudio:

La actividad catalítica y selectividad en reacciones de hidrogenación depende de las propiedades físicas y químicas del catalizador, la adición de un segundo metal puede mejorar esas propiedades. Por ejemplo, la introducción de un segundo metal como promotor ha demostrado ser exitoso en maximizar los rendimientos de los productos deseados. En el presente estudio se prepararon catalizadores Pt-Fe y Pd-Fe sobre gamma alúmina por el método de impregnación y se comparó el desempeño catalítico en la reacción de hidrogenación del 2-metilfurano para sintetizar pentanol como posible combustible. Además, se realizó un estudio de desorción del furfural para observar su estabilidad en el catalizador a diferentes temperaturas, esto con el fin de estudiar futuras reacciones del furfural sobre estos catalizadores. La caracterización fue realizada mediante las técnicas de TGA/DTA, FTIR, HRTEM, TPR y Fisorción de nitrógeno.

Contribuciones y Conclusiones:

Se logró formar una nueva superficie en los catalizadores de Pt y Pd al añadir Fe, las cuales forman partículas nanométricas, esta nueva superficie permitió, en el catalizador bimetalico de Pd-Fe/ Al_2O_3 , obtener 27.87% de selectividad a la formación del 1-pentanol. Y en el catalizador Pt-Fe/ Al_2O_3 , que el furfural fuera estable térmicamente en la superficie del catalizador en un rango de 25 500°C. Esto debido a que el Pd-Fe y Pt-Fe forman una aleación formando nuevos sitios activos.

FIRMA DEL ASESOR: _____

TABLA DE CONTENIDO

AGRADECIMIENTOS	iv
RESUMEN	v
CAPÍTULO 1	1
INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO 2	6
ANTECEDENTES	6
2.1 Obtención de biocombustibles a partir de biomasa	6
2.2 Características del furfural y 2-metilfurano.	10
2.2.1 Furfural	10
2.2.2 2-metilfurano.	12
2.3 Isómeros del pentanol como biocombustible	12
2.4 Catálisis	15
2.4.1 Catálisis Homogénea	15
2.4.2 Catálisis Heterogénea	16
2.5 Catalizadores para procesos heterogéneos.	17
2.5.1 Catalizadores monometálicos soportados.	18
2.5.1.1 Características de la especie metálica.	20
2.5.1.2 Características del soporte.	22
2.5.1.3 Catalizadores bimetálicos soportados.	23
2.6 Adsorción del furfural	25
2.7 Hidrogenación del 2-metilfurano	27
CAPÍTULO 3	29
HIPÓTESIS	29
3.1 Hipótesis	29
CAPÍTULO 4	30
OBJETIVOS	30
4.1 Objetivo	30
4.2 Objetivos Particulares.	31
CAPÍTULO 5	32
METODOLOGÍA	32
5.1. Síntesis de catalizadores.	32
5.1.1. Catalizadores de Pt-Fe/Al ₂ O ₃	32
5.1.2. Catalizadores de Pd-Fe/Al ₂ O ₃	33
5.2. Caracterización de catalizadores.	34
5.2.1. Pt-Fe/Al ₂ O ₃	34
5.2.2. Pd-Fe/Al ₂ O ₃	35
5.2.3. Técnicas de caracterización	35
5.2.3.1. Espectroscopia Infrarroja con transformadas de Fourier (FTIR).	35
5.2.3.2. Fisisorción de Nitrógeno	36
5.2.3.3. Análisis Termogravimétrico y Análisis Térmico Diferencial (DTA/TGA).	36
5.2.3.4. Reducción a Temperatura Programada (TPR-H ₂)	37
5.2.3.5. Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)	38
5.2.3.6. Microscopia Electrónica de Barrido para Transmisión, Microscopia Electrónica de Alta Resolución y Análisis de Rayos X de Energía Dispersiva (STEM, HRTEM y EDXS).	38
5.3. Pruebas de actividad y selectividad catalítica en la reacción de hidrogenación de 2-metilfurano.	39
5.4. Desorción del furfural	40
CAPÍTULO 6	41
RESULTADOS Y DISCUSIONES	41
6.1. Catalizadores base Pt, Fe y Pt-Fe sobre γ -Al ₂ O ₃	41
6.1.1. Caracterización	41

6.1.1.1.	Fisisorción N ₂	41
6.1.1.2.	Análisis Termogravimétrico y Análisis Térmico Diferencial (DTA/TGA).	44
6.1.1.3.	Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier.	48
6.1.1.4.	Reducción a Temperatura Programada (TPR-H ₂).....	50
6.1.1.5.	Microscopia Electrónica de Barrido y Microanálisis de Rayos X (SEM-EDS).....	53
6.1.1.6.	Microscopia Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HRTEM).	55
6.1.2.	Pruebas de actividad y selectividad catalítica en la reacción de hidrogenación de 2- metilfurano.	57
6.1.3.	Desorción del furfural.....	64
6.1.3.1.	Desorción con la técnica de TGA/DTA.....	64
6.1.3.2.	Espectro de FTIR de la desorción del furfural en Pt-Fe/Al ₂ O ₃ 0.5%-0.5%.....	69
6.2.	Catalizadores base Pd, Fe y Pd-Fe sobre γ -Al ₂ O ₃	72
6.2.1.	Caracterización.....	72
6.2.1.1.	Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (IR).	72
6.2.1.2.	Análisis Termogravimétrico y Análisis Térmico Diferencial (DTA/TGA).	74
6.2.1.3.	Reducción a Temperatura Programada.....	76
6.2.1.4.	Microscopia electrónica de barrido para transmisión, microscopia electrónica de alta resolución y Análisis de Rayos X de Energía Dispersiva.	80
6.2.2.	Pruebas de actividad y selectividad catalítica en la reacción de hidrogenación de 2- metilfurano.	85
6.2.3.	Desorción de furfural sobre Pd-Fe/Al ₂ O ₃	90
6.2.3.1.	Espectro de FTIR de la desorción del furfural en Pd-Fe/Al ₂ O ₃ 0.5%-0.5%.....	93
CAPÍTULO 7.....		96
CONCLUSIONES		96
CAPÍTULO 8.....		99
BIBLIOGRAFÍA.....		99

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. 1. Producción de energía en el 2013.....	2
Figura 2.1. Representación de la estructura de la lignocelulosa con celulosa, hemicelulosa y lignina [24].	8
Figura 2.2. Métodos para el pretratamiento de la biomasa lignocelulósica.	8
Figura 2.3. Productos de un proceso químico basada en lignocelulosa.	9
Figura 2.4. Rutas de la hidrogenación del furfural [30].	11
Figura 2.5. Rutas de reacción de hidrogenación del 2-metilfurano [34].	14
Figura 6. 1. Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ a) γ -Al ₂ O ₃ sin calcinar, b) γ -Al ₂ O ₃ calcinada a 600°C, c) Fe/Al ₂ O ₃ 0.5%, d) Pt/Al ₂ O ₃ 0.5% y e) Pt-Fe/Al ₂ O ₃ 0.5-0.5%. 42	
Figura 6. 2. Análisis termogravimétrico DTA y TGA de a) Fe/Al ₂ O ₃ 0.5%, b) Pt/Al ₂ O ₃ 0.5% y Pt-Fe/Al ₂ O ₃ 0.5%-0.5%.	47
Figura 6. 3. Espectros de FTIR de a) γ -Al ₂ O ₃ pura, b) Fe/Al ₂ O ₃ 0.5%, c) Pt/Al ₂ O ₃ 0.5%, d) Pt-Fe/Al ₂ O ₃ 0.5-0.15%, e) Pt-Fe/Al ₂ O ₃ 0.5-0.5% y f) Pt-Fe/Al ₂ O ₃ 0.5-0.8%.	49
Figura 6. 4. Perfiles de TPR-H ₂ de a) γ -Al ₂ O ₃ pura, b) Fe/Al ₂ O ₃ 0.5%, c) Pt/Al ₂ O ₃ 0.5%, d) Pt-Fe/Al ₂ O ₃ 0.5-0.15%, e) Pt-Fe/Al ₂ O ₃ 0.5-0.5% y f) Pt-Fe/Al ₂ O ₃ 0.5-0.8%.	53
Figura 6. 5. Micrografías de SEM de a) γ -Al ₂ O ₃ sin impregnar y b) nano partículas de especies de Pt-Fe sobre Al ₂ O ₃ 0.5-0.5%.	54
Figura 6. 6. a) Imagen de STEM de un grano de Al ₂ O ₃ con nanopartículas de óxido de Pt-Fe, b) imagen de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) y su micrografía de transformada de Fourier.	55
Figura 6. 7. Histograma de distribución de tamaño de partícula del catalizador bimetalico Pt-Fe/Al ₂ O ₃	56
Figura 6. 8. Conversión catalítica de 2-metilfurano con los catalizadores de Pt/Al ₂ O ₃ 0.5%, Fe/Al ₂ O ₃ 0.5% y Pt-Fe/Al ₂ O ₃ 0.5-0.5% a 100, 150 y 200°C de reacción.	60
Figura 6. 9. Selectividad de productos de la reacción de hidrogenación del 2-metilfurano a 100, 150 y 200°C, a) Pt/Al ₂ O ₃ 0.5% y b) Pt-Fe/Al ₂ O ₃	61
Figura 6. 10. Mecanismos de la reacción de hidrogenación del 2-metilfurano en los catalizadores de Pt/Al ₂ O ₃ y Pt-Fe/Al ₂ O ₃ ; a) selectividad a 2-pentanona, b) selectividad a 2-pentanol y c) selectividad a 1-penteno [93].	63
Figura 6. 11. a) Análisis termogravimétrico (TGA) y b) DTA de furfural en diferentes sustratos: alúmina, Fe/Al ₂ O ₃ 0.5%, Pt/Al ₂ O ₃ 0.5% y Pt-Fe/Al ₂ O ₃ 0.5%-0.5%.	66
Figura 6. 12. Ajuste del modelo cinético según la ecuación 6.12 de las muestras de alúmina, Fe/Al ₂ O ₃ 0.5%, Pt/Al ₂ O ₃ 0.5% y Pt-Fe/Al ₂ O ₃ 0.5%-0.5%.	69
Figura 6. 13. Espectro de FTIR de la desorción de furfural a diferentes temperaturas en la muestra de Pt-Fe/Al ₂ O ₃ 0.5%-0.5%.	71
Figura 6. 14. Espectros de FTIR de a) γ -Al ₂ O ₃ pura, b) Fe/Al ₂ O ₃ 0.5%, c) Pd/Al ₂ O ₃ 0.5%, d) Pd-Fe/Al ₂ O ₃ 0.5-0.15%, e) Pd-Fe/Al ₂ O ₃ 0.5-0.5% y f) Pd-Fe/Al ₂ O ₃ 0.5-0.8%.	73
Figura 6. 15. Análisis termogravimétrico DTA y TGA de a) Fe/Al ₂ O ₃ 0.5%, b) Pd/Al ₂ O ₃ 0.5% y Pd-Fe/Al ₂ O ₃ 0.5%-0.5%.	75
Figura 6. 16. Perfiles de TPR-H ₂ de a) γ -Al ₂ O ₃ pura, b) Fe/Al ₂ O ₃ 0.5%, c) Pd/Al ₂ O ₃ 0.5% y d) Pd-Fe/Al ₂ O ₃ 0.5-0.5%.	79
Figura 6. 17. Micrografía de STEM del catalizador de Pd-Fe/Al ₂ O ₃ 0.5-0.5%.	80
Figura 6. 18. Histograma de distribución de tamaño de partícula del catalizador bimetalico Pd-Fe/Al ₂ O ₃ 0.5-0.5%.	81
Figura 6. 19. Micrografía de a) STEM y b) su espectro de EDXS del catalizador Pd-Fe/Al ₂ O ₃ 0.5-0.5%.	82
Figura 6. 20. Micrografía de a) HRTEM y b) ampliación de una nanopartícula de PdFe del catalizador bimetalico Pd-Fe/Al ₂ O ₃	83
Figura 6. 21. Micrografía de a) HRTEM y b) ampliación de una nanopartícula de Pd _{3.5} O ₄ del catalizador bimetalico Pd-Fe/Al ₂ O ₃	84
Figura 6. 22. Conversión catalítica de 2-metilfurano con los catalizadores de Pd/Al ₂ O ₃ 0.5%, Fe/Al ₂ O ₃ 0.5% y Pd-Fe/Al ₂ O ₃ 0.5-0.5% a 100, 150 y 200°C de reacción.	86
Figura 6. 23. Selectividad de productos de la reacción de hidrogenación del 2-metilfurano a 100, 150 y 200°C, a) Pd/Al ₂ O ₃ 0.5% y b) Pd-Fe/Al ₂ O ₃	88

Figura 6. 24. Mecanismos de la reacción de hidrogenación del 2-metilfurano en los catalizadores de Pd/Al ₂ O ₃ y Pd-Fe/Al ₂ O ₃ ; a) selectividad a MTHF, b) selectividad a 1-pentanol y c) selectividad a 1-penteno [93].	88
Figura 6. 25. a) Análisis termogravimétrico (TGA) y b) DTA de furfural en diferentes sustratos: alúmina, Fe/Al ₂ O ₃ 0.5%, Pd/Al ₂ O ₃ 0.5% y Pd-Fe/Al ₂ O ₃ 0.5%-0.5%.	91
Figura 6. 26. Datos experimentales de las muestras de alúmina, Fe/Al ₂ O ₃ 0.5%, Pd/Al ₂ O ₃ 0.5% y Pd-Fe/Al ₂ O ₃ 0.5%-0.5% tratadas según la ecuación 5.6.	93
Figura 6. 27. Espectro de FTIR de la desorción de furfural a diferentes temperaturas en la muestra de Pd-Fe/Al ₂ O ₃ 0.5%-0.5%.	95

LISTA DE TABLAS

Tabla 5. 1. Cantidades en masa utilizadas en la preparación de 5gr de los catalizadores Pt/Al ₂ O ₃ 0.5, Pt-Fe/Al ₂ O ₃ 0.15-.05%, Pt-Fe/Al ₂ O ₃ 0.5-.05% y Pt-Fe/Al ₂ O ₃ 0.15-.05%.	33
Tabla 5. 2. Cantidades en masa utilizadas en la preparación de 5gr de los catalizadores Pd/Al ₂ O ₃ 0.5, Pd-Fe/Al ₂ O ₃ 0.15-.05%, Pd-Fe/Al ₂ O ₃ 0.5-.05% y Pd-Fe/Al ₂ O ₃ 0.15-.05%.	34
Tabla 6. 1. Propiedades texturales y porcentaje en peso de los metales en los catalizadores de Pt/Al ₂ O ₃ , Fe/Al ₂ O ₃ y Pt-Fe/Al ₂ O ₃ .	44
Tabla 6. 2. Actividad catalítica y rendimiento de la reacción de hidrogenación de 2-metilfurano a 100, 150 y 200°C con los catalizadores de Pt, Fe y Pt-Fe con 0.5% de cada metal soportados en alúmina.	59
Tabla 6. 3. Datos termogravimétricos recolectados a 10°C/min en atmósfera de N ₂ (15 mL/min) y la energía de activación de acuerdo con la ecuación 6.12.	67
Tabla 6. 4. Resultados de análisis de EDXS de muestra de Pd-Fe/Al ₂ O ₃ .	82
Tabla 6. 5. Actividad catalítica de la reacción de hidrogenación de 2-metilfurano a 100, 150 y 200°C con los catalizadores de Pd, Fe y Pd-Fe con 0.5% de cada metal soportados en alúmina.	86
Tabla 6. 6. Comparación del catalizador Pd-Fe/Al ₂ O ₃ 0.5-0.5% con catalizadores de otros autores.	89
Tabla 6. 7. Datos termogravimétricos recolectados a 10°C/min en atmósfera de N ₂ (15 mL/min) y la energía de activación de acuerdo con la ecuación 5.6.	91

LISTA DE SÍMBOLOS

α	Alfa
\sim	Aproximadamente
\approx	Aproximadamente igual
β	Beta
γ	Gamma
$<$	Menor que
$>$	Mayor que
$\%$	Porcentaje

LISTA DE NOMENCLATURA

2BNA	2-Butanona
1BOL	1-Butanol
°C	Grados Celsius
CCF	Cúbica Centrada en la Cara
CIIDIT	Innovación, Investigación y Desarrollo de ingeniería y Tecnología
cm ⁻¹	Centímetros a la Menos Uno
cm ³ /g	Centímetros Cúbicos por Gramo
°C/min	Grados por Minuto
Conv.	Conversión
DHF	Dihidrofurano
DTA	Análisis de Térmico Diferencial
d α /dt	Diferencial de α entre Diferencial de Tiempo
dT/dt	Diferencial de Temperatura entre Diferencial de Tiempo
Ea	Energía de Activación
EDXS	Espectroscopia de Rayos X de Energía Dispersiva
et-al	Y Colaboradores
exp	Exponencial
f(α)	Función de Alfa
FFA	Alcohol Furfurílico
FFR	Furfural
FID	Detector de Ionización de Llama
FTIR	Espectroscopía de Infrarrojo con Transformadas de Fourier
gr	Gramos
gr/mol	Gramos por mol
h	Horas
HMF	Hidroximetil Furfural
HRTEM	Microscopía Electrónica de Transmisión con Alta Resolución
ln	Logaritmo Natural
IUPAC	Unión Internacional de Química Pura y Aplicada

JCPDS	Comité Conjunto de Estándares en Difracción en Polvo
k	Constante Cinética
k_0	Constante Cinética a Tiempo Cero
kcal/mol	Kilocalorías por Mol
m	Constante del Método de Broido
MDHF	Metildihidrofurano
2-MF	2-Metilfurano
mg	Miligramos
m ² /g	Metro Cúbico por Gramo
MJ/L	Mega Joule por Litro
mL/min	Mililitro por Minuto
MTHF	Metiltetrahidrofurano
n	Mol
N	Velocidad de Calentamiento
NI	No Identificada
nm	Nanómetro
n_{MF_0}	Moles de 2-Metilfurano Iniciales
n_{MF_c}	Moles de 2-Metilfurano Consumidos
n_{MF_f}	Moles de 2-Metilfurano No Consumidos
n_p	Moles de producto
p	Constante del Método de Broido
pH	Potencial de Hidrogeno
2PNA	2-Pentanona
PNAL	Pentanal
1POL	1-Pentanol
2POL	2-Pentanol
P/P ₀	Presión Relativa
PTNO	Penteno
R	Constante de los Gases Ideales
s ⁻¹	Segundo a la Menos Uno

SEM	Microscopía Electrónica de Barrido
SENER	Secretaría de Energía
sp ³	Orbital Híbrido
STEM	Microscopía Electrónica de Transmisión para Barrido
T	Temperatura (°C)
TCD	Detector de Conductividad Térmica
TEM	Microscopía Electrónica de Transmisión
TGA	Análisis Termogravimétrico
THF	Tetrahidrofurano
THFA	Alcohol Tetrahidrofurano
THFF	Tetrahidrofurfural
TPD	Desorción a Temperatura Programada
TPR	Reducción a Temperatura Programada
TX	Texas
UANL	Universidad Autónoma de Nuevo León
USA	Estados Unidos de América
w ₀	Masa Inicial
w _l	Masa a la Última Temperatura
w _t	Masa a tiempo t

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

El consumo y la producción de energía han ido en aumento con el paso del tiempo. A medida que los países se industrializan se consumen cantidades de energía cada vez más grandes, el consumo mundial de energía ha aumentado muy rápidamente en los últimos años. De acuerdo con la secretaria de energía (SENER) de México, en el 2011 y 2012 el consumo de energía fue de 8,812 y 8,809 petajoules, respectivamente, sin embargo en el 2013 hubo un ligero aumento del 2% con 9,011 petajoules [1]. Incluso, el 88% de la energía se obtiene a partir de hidrocarburos derivados del petróleo [2] (ver Figura 1), los cuales son una fuente no renovable. Además, la quema de estos hidrocarburos provoca problemas ambientales como el calentamiento global y el efecto invernadero [3,4]. Por lo tanto, los investigadores se han dado la tarea de estudiar las materias primas renovables para la obtención de biocombustibles. En los últimos años se ha visto un interés en la obtención de combustibles líquidos a partir de los materiales lignocelulósicos debido a sus ventajas medioambientales y económicas. A diferencia de los combustibles fósiles, los combustibles derivados de la biomasa pueden ser

neutrales de CO₂, ya que el CO₂ producido en su combustión puede ser reabsorbido por las plantas verdes y las algas durante la fotosíntesis [5].



Figura 1. 1. Producción de energía en el 2013.

La biomasa lignocelulósica es la clase más abundante de la biomasa, confiere integridad estructural a las plantas y por lo tanto siempre está presente. La lignocelulosa se compone de tres fracciones diferentes: lignina, hemicelulosa y celulosa. Las pentosanas son hemicelulosas (carbohidratos complejos) que están presentes dentro de la celulosa en muchos tejidos de plantas leñosas. Estas pentosanas se pueden hidrolizar a pentosas, que al deshidratarse forman furfurales [6]. Mientras que la descomposición de fracciones de lignina conduce a compuestos fenólicos (guayacoles, anisoles, cresoles) [7]. En particular, el furfural y el hidroximetilfurfural (HMF) se encuentran en el grupo de los llamados productos químicos de partida (*“platform chemicals”*) que están adquiriendo una creciente

relevancia en la actualidad en el contexto de las biorefinerías lignocelulósicas [8]. Además, el furfuraldehído (furfural) es el único producto orgánico insaturado obtenido en gran volumen a partir de carbohidratos y es un reactivo clave para la producción de compuestos no derivados del petróleo. Por su gran reactividad, existe una gran familia de productos primarios que se pueden obtener. Por ejemplo, mediante la hidrogenación se puede obtener 2-metilfurano, 2,5-dimetilfurano, tetrahidrofurano, 2-metiltetrahidrofurano y alcohol furfurílico. De los cuales, el dimetilfurano, 2-metilfurano, 2-metiltetrahidrofurano y el alcohol furfurílico tienen potencial como combustibles y aditivos [7]. También, mediante la hidrogenación del 2-metilfurano se pueden obtener los isómeros del pentanol, el cual es una alternativa como biocombustible con propiedades mejores a las del etanol. Por ejemplo, el etanol tiene una densidad de energía de 21 MJ/L, menor a la de los isómeros de pentanol que es 28 MJ/L, cercana a la de la gasolina que es 32 MJ/L. el etanol tiene gran afinidad al agua y una alta volatilidad en comparación con el pentanol, estas características hacen que el pentanol encaje en la infraestructura del transporte actual [9,10].

La catálisis heterogénea es una muy buena herramienta para la obtención de diferentes tipos de compuestos de una forma más sostenible, porque además de usar compuestos provenientes de biomasa, los catalizadores sólidos se pueden recuperar y reutilizar. Sin embargo, la catálisis en fase homogénea permite obtener efectivamente productos bajo condiciones energéticas generalmente suaves a un bajo costo pero con el inconveniente de la generación de subproductos solubles, por lo que es altamente contaminante, además que se requieren etapas adicionales

de purificación del producto. Por lo tanto, se requiere buscar catalizadores sólidos con características y propiedades que contribuyan en la obtención de productos de interés.

En los últimos años se ha estudiado la hidrogenación de compuestos de anillo furano utilizando metales nobles como Pt, Pd e Ir [11,12], como también se han utilizado promotores de óxidos reducibles para mejorar el rendimiento, tales como TiO_2 , WO_3 y MoO_3 o la combinación de dos metales [13]. La dispersión metálica sobre el soporte y las interacciones metal-soporte son los factores que determinan la disponibilidad del metal para la reacción. El tamaño de los cristales del metal tiene un efecto sobre la conversión y la selectividad de los productos. Por lo cual, es importante conocer el material de soporte a utilizar para dopar un metal para hidrogenación [14]. Durante más de cinco décadas, la cromita de cobre ha sido el catalizador comercial más exitoso utilizado. El principal inconveniente de este catalizador es su toxicidad por la presencia de Cr_2O_3 , que causa problemas graves de contaminación ambiental [15,16]. Las nanopartículas bimetálicas han llamado mucho la atención en los últimos años debido a sus propiedades catalíticas, electrónicas y ópticas. Al añadir un segundo metal o promotor se mejoran las propiedades de los sistemas catalíticos, aumentando la selectividad a la hidrogenación de $\text{C}=\text{C}$ o $\text{C}-\text{O}$ [16]. Por ejemplo, Resasco, *et al.*, observaron que al añadir el Fe al catalizador de Ni/SiO_2 se favorecía la selectividad a la formación de 2-metilfurano en la hidrogenación del furfural. La adición del Fe suprime la actividad de descarbonilación de Ni, cuando este se utiliza solo, mientras que promueve la hidrogenación del enlace $\text{C}=\text{O}$ (a bajas temperaturas) y la

hidrogenólisis del enlace C-O (a altas temperaturas) produciendo el 2-metilfurano. La diferencia entre el catalizador del Ni puro y el de Ni-Fe se determinó por el análisis de DFT, los resultados mostraron que la estabilidad de la especie $\eta^2\text{-(C, O)}$ es mayor en el catalizador Ni-Fe, por lo cual esta especie puede ser fácilmente hidrogenado al alcohol furfurílico y después a 2-metilfurano. Esto se debe a la fuerte interacción entre el oxígeno del carbonilo y los átomos de Fe y si no estuviera presente el Fe la especie $\eta^2\text{-(C, O)}$ se convertiría en acilo produciéndose el furano y CO. [17].

El diseño de sistemas catalíticos activos y selectivos para la obtención de biocombustibles mediante la hidrogenación de furfural y 2-metilfurano es un tema de interés que aún presenta grandes desafíos, por ejemplo; seleccionar el metal y soporte que proporcionen propiedades para obtener alta selectividad al producto deseado y que sea amigable con el medio ambiente. Por lo tanto, el objetivo de este trabajo es estudiar la hidrogenación del 2-metilfurano y desorción del furfural mediante catalizadores bimetálicos de Pt-Fe y Pd-Fe soportados en γ -alúmina.

CAPÍTULO 2

ANTECEDENTES

2.1 Obtención de biocombustibles a partir de biomasa.

Los biocombustibles son combustibles que se obtienen de manera renovable a partir de restos orgánicos de las actividades agrícola, pecuaria, silvícola, acuacultura, algacultura, residuos de la pesca, domésticas, comerciales, industriales, de microorganismos y de enzimas, así como sus derivados producidos por procesos tecnológicos sustentables [18,19]. Las fuentes principales son la biomasa proveniente de cultivos como caña de azúcar, maíz, sorgo, yuca, entre otros, los cuales se usan en la obtención de etanol [20,21,22]. Para la obtención del biodiésel se utilizan los aceites provenientes de palma africana, soya, higuera, *Jatropha curcas*, colza y otras plantas [18].

La ventaja que tienen los cultivos utilizados para la producción de biocombustibles es que pueden crecer en tierras poco productivas para otros cultivos, siendo esto una gran oportunidad para los campesinos y empresarios agrícolas. Pero también existe la desventaja de que muchos de estos cultivos se usan para alimento. En América Latina y el Caribe más del 50% vive y depende del sector rural [18], por lo que se tendría que considerar seriamente el uso de tierras para la producción de los biocombustibles.

La biomasa lignocelulósica es obtenida de los vegetales o residuos agroindustriales. Está constituida por celulosa (polisacárido de glucosa cristalino), hemicelulosa (polisacárido complejo amorfo compuesto mayoritariamente de xilosa) y lignina (polímero formado a partir de alcoholes fenilpropílicos) [23], en la Figura 2.1 se muestra un esquema de la composición de la lignocelulosa. La lignocelulosa es una fuente muy abundante de la biomasa, pero su conversión a combustibles es muy difícil debido a que está protegida por una fracción de lignina altamente inerte. Por lo cual, se necesita un pretratamiento eficaz para romper el sello de la lignina, romper la estructura cristalina de la celulosa, y aumentar el área de superficie de la biomasa. Existen varios métodos utilizados para este tratamiento, estos se pueden separar en procesos térmicos y fraccionamiento e hidrólisis. Los procesos térmicos incluyen la gasificación, la pirolisis y licuefacción, los de fraccionamiento e hidrólisis incluyen la conversión química y la fermentación, la Figura 2.2 muestra un esquema de los métodos utilizados para pretratamiento de la biomasa lignocelulósica [1].

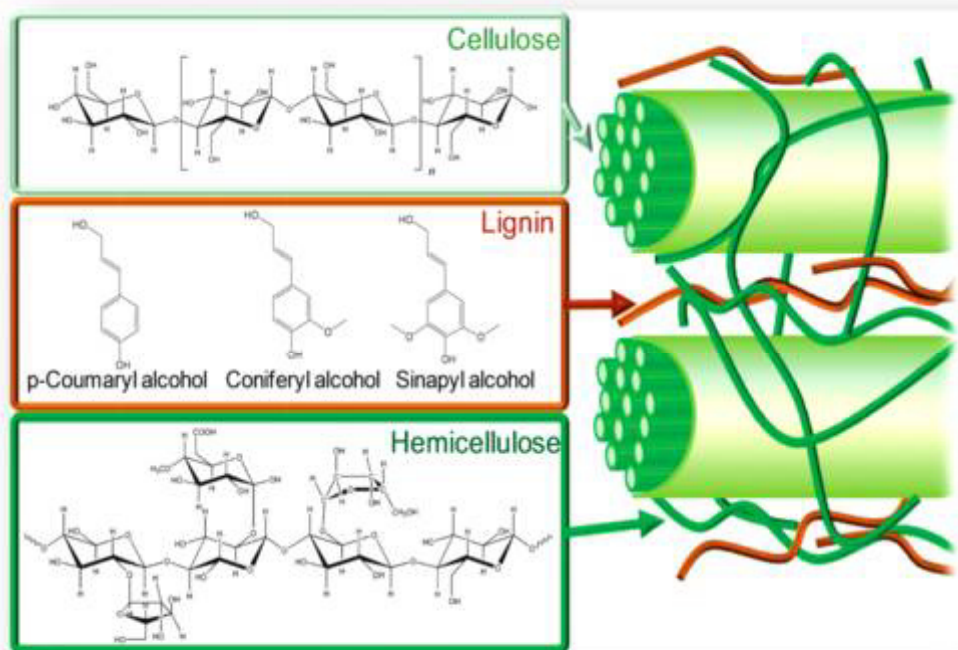


Figura 2.1. Representación de la estructura de la lignocelulosa con celulosa, hemicelulosa y lignina [24].

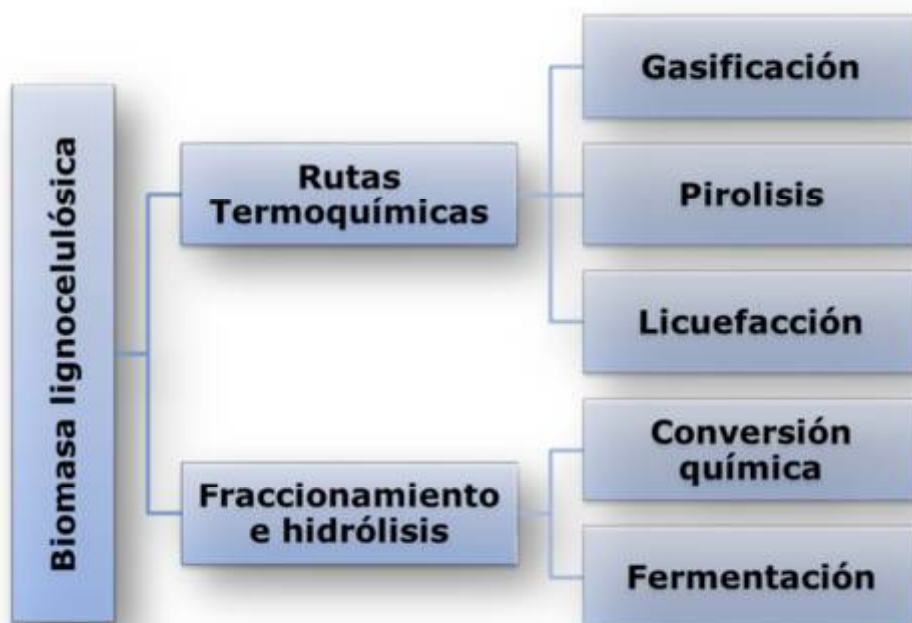


Figura 2.2. Métodos para el pretratamiento de la biomasa lignocelulósica.

En particular, la conversión química promete obtener productos con potencial uso como combustibles; esta técnica se lleva a cabo utilizando diferentes tipos de catalizadores en medio acuosos para polimerizar los polisacáridos en azúcares y transformarlos en productos de utilidad.

En la Figura 2.3 se muestra un ejemplo de la utilización de biomasa lignocelulósica mediante un proceso químico, así como sus posibles aplicaciones.

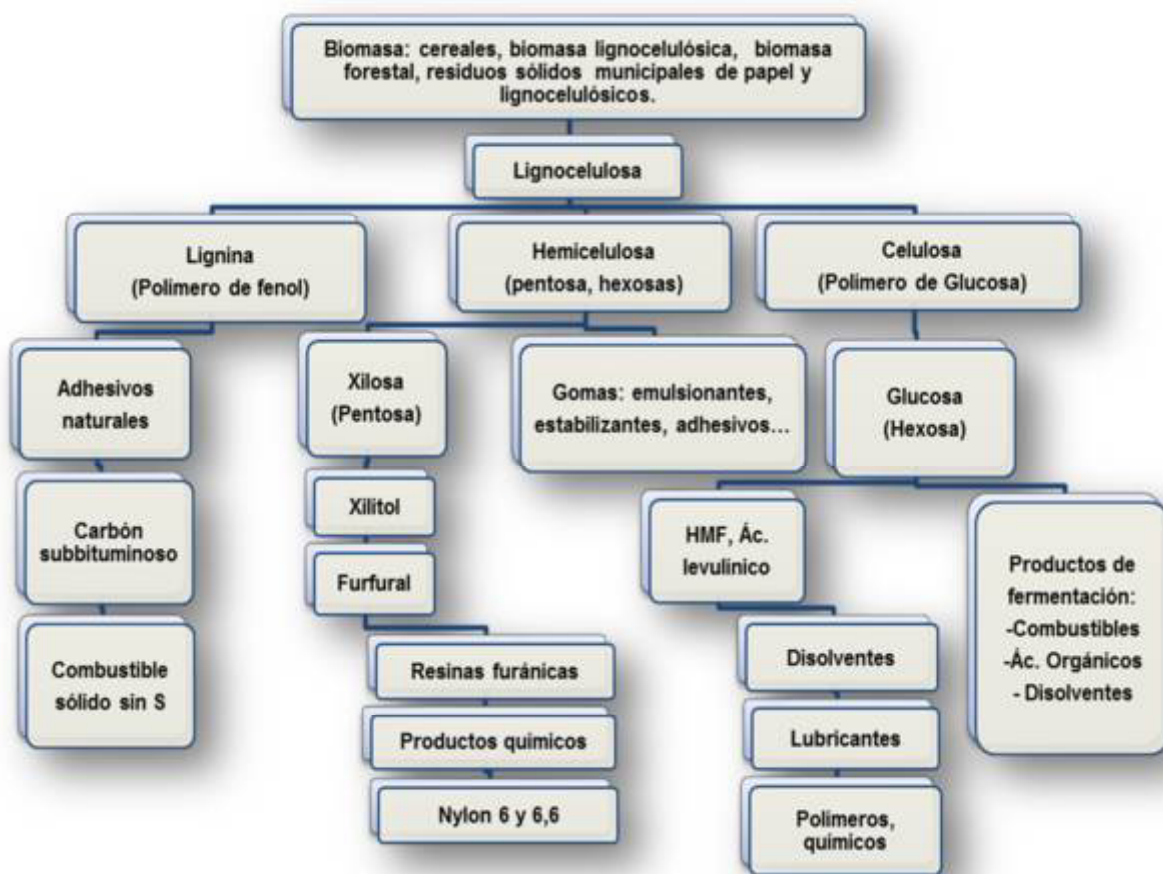


Figura 2.3. Productos de un proceso químico basada en lignocelulosa.

2.2 Características del furfural y 2-metilfurano.

2.2.1 Furfural.

El furfural se produce a partir de residuos agrícolas que contienen pentosanas, que son hidrolizadas a furfural y otros subproductos. Las pentosanas son hemicelulosas (carbohidratos complejos) que están presentes dentro de la celulosa en muchos tejidos de plantas leñosas. El nombre furfural proviene de la palabra latina *furfur*, que significa salvado.

Furfural, también es nombrado como 2-furaldehído con una fórmula molecular de $C_5H_4O_2$ y un peso molecular de 96.08 gr/mol [25]. Su nombre de acuerdo a la IUPAC es furan-2-carbaldehído. Sus propiedades físicas excepcionales hacen de este aldehído heteroaromático como agente de extracción selectiva [26]: (i) para eliminar compuestos aromáticos de aceites lubricantes para mejorar la relación de la viscosidad frente a la temperatura, (ii) para eliminar compuestos aromáticos de combustibles diesel para mejorar las propiedades de ignición y (iii) para formar polímeros reticulados [27,28], entre otras aplicaciones.

El furfural (2-furfuraldehído) es un aldehído aromático, con una estructura de anillo. Tras su destilación es un líquido incoloro, con un fuerte olor a almendras, que se oscurece en contacto con la atmósfera por autooxidación [6]. La producción anual del furfural es de 300.000 toneladas y actualmente es el único producto químico con elevada producción obtenido a partir de la lignocelulosa [29]. Químicamente, el furfural posee dos grupos funcionales, aldehído y aromático, que le proporcionan reactividad, esto lo convierte en un material muy versátil en síntesis orgánica y una opción en la obtención de biocombustibles. En la Figura 2.4 se muestran algunas reacciones químicas del furfural.

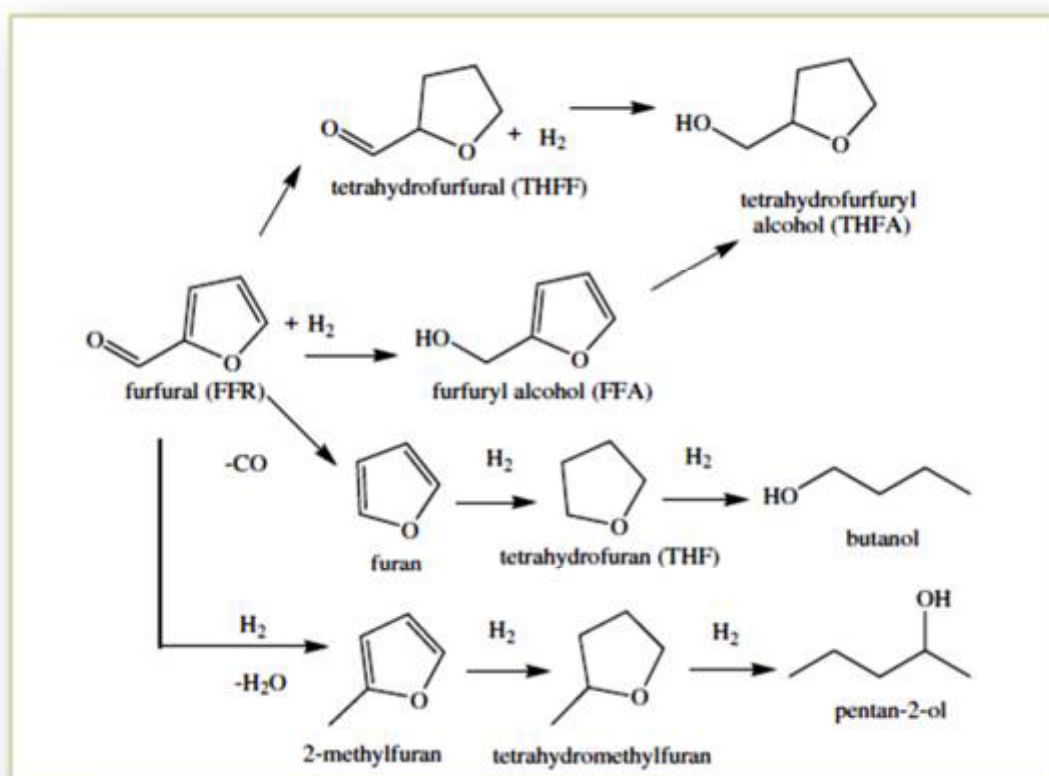


Figura 2.4. Rutas de la hidrogenación del furfural [30].

2.2.2 2-metilfurano.

El 2-metilfurano (2-MF) puede ser producido por hidrogenación del furfural a temperatura más alta ($>200^{\circ}\text{C}$) que la empleada para hacer alcohol furfurílico, el 2-MF aparece como un subproducto no deseado en la obtención del alcohol furfurílico mediante la hidrogenación del furfural sobre un catalizador de cobre-cromita a 135°C y el rendimiento de 2-MF aumenta al incrementar la temperatura de reacción [7,29].

Entre las aplicaciones del 2-metilfurano, este se encuentra como un intermediario importante para la síntesis de pesticidas, perfumes y compuestos para uso médico en cadenas laterales de la cloroquina [31]. Otra aplicación es la síntesis de isómeros del pentanol, los cuales son una alternativa para la sustitución de la gasolina [9].

2.3 Isómeros del pentanol como biocombustible.

Existe un interés creciente en el uso de alcoholes como una opción para sustituir la gasolina en motores de combustión interna. El uso de combustibles

oxigenados implica enriquecimiento de oxígeno, mejora de la fase de la mezcla de combustión y mejora de la fase de combustión difusiva [32]. Además, pueden ser menos contaminantes, a veces más biodegradables, y podrían reducir las emisiones netas de gases de efecto invernadero [33]. Una manera de usarlo es mezclando el alcohol con el diésel, lo cual lo hace interesante por su bajo costo y porque no es necesario hacer modificaciones al motor diésel si se usan bajas concentraciones del alcohol [32].

Actualmente, entre los alcoholes utilizados en combustibles, el etanol representa más del 90% de la producción de todos los biocombustibles en todo el mundo. Sin embargo, pueden aparecer problemas de estabilidad de mezcla con alcoholes simples mientras que los alcoholes de mayor tamaño se mezclarían mejor con la gasolina gracias a su cadena de carbono más larga [33]. Además, como combustible el etanol tiene desventajas con la gasolina porque tiene una densidad de energía mucho más baja (sólo 21 MJ/L contra alrededor de 32 MJ/L para la gasolina) y una alta higroscopicidad. El 1-pentanol se encuentra entre los alcoholes de cadena de carbono más larga que podrían mezclarse con los combustibles convencionales. También, los isómeros del pentanol tienen una baja afinidad hacia el agua y una densidad de energía de aproximadamente 28 MJ/L. Más allá de su uso potencial como combustible, los isómeros de pentanol también tienen una multitud de aplicaciones, por ejemplo; el pentanol se usa como anticongelante, en la fabricación de farmacéuticos y en síntesis de química general [9].

El 2-metilfurano (2-MF) es una molécula heterocíclica aromática de cinco miembros de la familia de furano, con uno de los pares de electrones del átomo de oxígeno deslocalizado sobre el sistema- π del anillo. Se ha demostrado que el 2-metilfurano se adsorbe a las superficies metálicas a través de la nube π del anillo en una configuración casi plana y también puede implicar el rompimiento del anillo, formando el 2-pentanol o el 1-pentanol [34]. En la figura 2.5 se muestra las posibles rutas de reacción de hidrogenación del 2-metilfurano donde se puede observar la formación del 1-pentanol y del 2-pentanol.

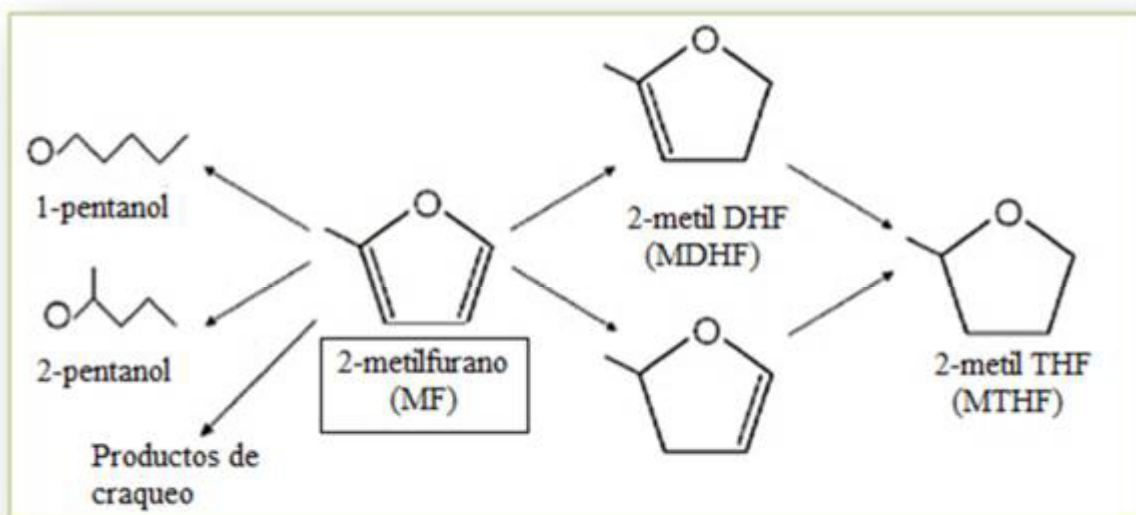


Figura 2.5. Rutas de reacción de hidrogenación del 2-metilfurano [34].

2.4 Catálisis.

La catálisis es un campo importante en la química, el 90% de los procesos químicos implican catalizadores en al menos en uno de sus pasos [35]. La catálisis ayuda a alcanzar el equilibrio químico mediante la reducción de las barreras potenciales de energía en la ruta de reacción [36]. Para esto se necesita de un catalizador, el cual es una sustancia que incrementa la rapidez de reacción alcanzando el equilibrio sin ser consumido de forma apreciable en el proceso [37]. La velocidad de la reacción catalizada a menudo se describe en términos de “rapidez de activación”, la cual revela cuantas moléculas de reactivo son convertidas en un sitio activo o en una unidad de área de superficie catalítica por segundo a una temperatura, presión y concentración de reactivo y productos dados [36]. La catálisis puede ser homogénea o heterogénea, a continuación se definen estos conceptos. Este trabajo está enfocado a la catálisis heterogénea, por lo que se profundizará más de este concepto.

2.4.1 Catálisis Homogénea.

La catálisis homogénea ocurre cuando el catalizador y los reactivos se encuentran en la misma fase, ya sea en gas o líquido. Muestra alta actividad y

selectividad, pero su resistencia y su implantación industrial es menor que la de los catalizadores heterogéneos. Su desventaja es que presenta problemas de separación de productos [37].

2.4.2 Catálisis Heterogénea.

En catálisis heterogénea el catalizador está presente en diferente fase a la de los reactivos [38], generalmente el catalizador es sólidos y los reactivos son líquidos o gases. La separación más simple y completa del catalizador del producto provoca que la catálisis heterogénea sea más atractiva económicamente. Uno de los inconvenientes que presenta los catalizadores heterogéneos es la desactivación, esta puede originarse por sinterizado de la superficie, envenenamiento irreversible provocado por alguna sustancia o ensuciamiento provocado por la deposición de carbón u otras sustancias.

Se necesitan los siguientes cinco pasos para habilitar una reacción heterogénea: (i) difusión de los reactivos a la superficie, (ii) la adsorción de reactivos sobre la superficie, (iii) la reacción en la superficie, (iv) la desorción de los productos fuera de la superficie, y (v) difusión de los productos de la superficie [36,38]. Generalmente, (i) y (v) son las etapas más rápidas, (ii) y (iv) son etapas

más rápidas que (iii), por consiguiente, la etapa limitante es (iii) la reacción en la superficie [36].

2.5 Catalizadores para procesos heterogéneos.

Un catalizador heterogéneo es un material cuyas características dependen: (a) las cantidades relativas de los distintos componentes (especie activa, promotores, soporte), (b) la forma, (c) el volumen, (d) el volumen y la distribución de poro; (e) la superficie. Un catalizador óptimo es el que proporciona la combinación justa de propiedades (actividad, selectividad, tiempo de vida, facilidad para ser regenerado y toxicidad) a un costo razonable [29,39].

En general, se les puede clasificar de acuerdo con el procedimiento de preparación como soportes o catalizadores impregnados (o soportados) [39]. Los soportes son sustancias activas que se preparan a partir de precursores que se encuentran en una misma fase (por ejemplo acuoso o metales fundidos), dando lugar a un sólido con propiedades superficiales y globales aceptablemente homogéneas [29]. Los catalizadores soportados son sistemas donde el sitio activo (metálico, óxido, sulfuro) se deposita sobre un soporte normalmente poroso (alúmina, sílice, titania, magnesia, zeolita, etc.) [40].

Puesto que en este trabajo se estudiará la hidrogenación del 2-metilfurano y la desorción del furfural utilizando catalizadores soportados monometálicos y bimetálicos, estudiaremos estos tipos de catalizadores.

2.5.1 Catalizadores monometálicos soportados.

Los catalizadores soportados de óxidos metálicos se utilizan ampliamente en las industrias de petróleo, de químicos, y de control de la contaminación. Sus propiedades físico-químicas y catalíticas son altamente influenciadas por varios factores tales como la cantidad y la naturaleza de los óxidos metálicos, los métodos de preparación, el pH de la solución de impregnación y la temperatura de secado y calcinación [41].

Un catalizador soportado consiste en una fase activa dispersa sobre un soporte. La forma para reducir o eliminar la aglomeración térmica de las partículas es mediante la fijación de esta a la superficie de un soporte térmicamente estable. De esta manera se evita la coalescencia térmica de las mismas, que conduciría a una pérdida de área superficial activa y disminuiría la eficiencia catalítica [39]. El grado en que las partículas metálicas se encuentren dispersas en la superficie del soporte depende de los siguientes factores: la carga metálica, la naturaleza del soporte y la fuerza de interacción entre el soporte y las partículas metálicas.

También, la actividad y selectividad están influenciadas por las propiedades químicas y estructurales del catalizador. Esto sugiere las propiedades del metal y la interacción con el soporte [29,44].

Los métodos de preparación de los catalizadores soportados más comunes son la impregnación, intercambio iónico, adsorción y la deposición-precipitación. La *impregnación* es el procedimiento mediante el cual se pone en contacto un cierto volumen de solución que contiene el precursor de la fase activa con el soporte sólido, el cual, en una etapa posterior, se seca para eliminar el disolvente embebido. Existen dos métodos de contacto los cuales dependen del volumen de la solución: *impregnación húmeda* y *la impregnación de humedad incipiente*.

- *Impregnación húmeda*: se utiliza un exceso de solución del precursor. Después de un cierto tiempo, el sólido se separa y el exceso de disolvente se elimina por secado.
- *Impregnación de humedad incipiente*: el volumen de la solución de concentración apropiada es igual o ligeramente menor que el volumen de poro del soporte. La carga máxima está limitada por la solubilidad del precursor en la solución.

Para ambos métodos la variable de funcionamiento es la temperatura, que influye tanto la solubilidad precursor y la viscosidad de la solución y como consecuencia, el tiempo de humectación. El perfil de concentración del compuesto impregnado depende de las condiciones de transferencia de masa dentro de los poros durante la impregnación y el secado [39].

- *Intercambio iónico*: consiste en intercambiar un ion en una interacción electrostática con la superficie del soporte por otra especie iónica.
- *Adsorción*: este método permite el anclaje del precursor (en solución acuosa) en el soporte. El termino adsorción es usado para describir todos los procesos donde las especies iónicas que están en solución son atraídas electrostáticamente hacia sitios cargados sobre la superficie de un sólido.
- *Precipitación o deposición*: este método involucra dos procesos; (1) la precipitación de la solución de bulk o de fluidos porosos, (2) la interacción con la superficie del soporte [39].

2.5.1.1 Características de la especie metálica.

Las características más importantes de la especie metálica son la carga, sus propiedades, el tamaño de partícula y la superficie metálica. Si el catalizador pose una carga metálica baja estará compuesto de cristales muy pequeños y ampliamente dispersos sobre la superficie del soporte, de esta manera el metal se encontrara utilizado eficientemente, lo que resulta altamente deseable a la hora de usar materiales de costo elevado. Generalmente los catalizadores metálicos que utilizan metales preciosos tienen bajas cargas (1% en peso o menores).

Una de las propiedades más importantes del metal es la expansión radial del orbital d porque tiene una relación con la selectividad, cuando mayor son los orbitales d del metal, mayor es la repulsión electrónica con el enlace C=C de la

molécula de estudio, por lo tanto, menor es su probabilidad de adsorción de la molécula de estudio con la superficie metálica. Un ejemplo del incremento del tamaño de los orbitales d en algunos metales es: $\text{Pd} < \text{Pt} < \text{Ir}, \text{Os}$ [45].

Otra propiedad es la geometría del metal, la cual puede afectar la actividad y selectividad en reacciones de hidrogenación, sí el tamaño de la molécula reaccionante es similar al de los cristales del metal.

Las propiedades electrónicas de metal activo pueden modificarse con la adición de un promotor. Este promotor puede ser un soporte no inerte, un segundo metal, un óxido u otro aditivo, que cambie la geometría y/o la estructura electrónica de la superficie metálica [29,45].

La forma y el tamaño de las partículas metálicas, y la naturaleza de los planos cristalinos expuestos pueden afectar la selectividad de los sistemas cristalinos. Por ejemplo, en la reacción de hidrogenación del cinamaldehído empleando catalizadores de Pt soportados sobre carbón con un tamaño de partícula de 5 nm, para la producción de alcohol cinámico insaturado, dio 98% de selectividad y 50% de conversión. Sin embargo, con un tamaño de partícula menor (1.3 nm) la selectividad es menor de 83%. Es decir, el anillo o los enlaces $\text{C}=\text{C}$ no interaccionan con la superficie metálica cuando el tamaño de partícula es pequeño, la interacción se da hacia el enlace $\text{C}=\text{O}$ [29,45].

También, la diferencia de planos cristalográficos puede modificar la selectividad en la hidrogenación de α,β -insaturados. Por ejemplo en estudios de la hidrogenación de crotonaldehído y 3-metilcrotonaldehído el plano Pt (1 1 1) que tiene un empaquetamiento compacto favorece la hidrogenación del enlace C=O, debido a que la repulsión de los grupos metilos unidos al enlace impide que se acerque a la superficie metálica. Y la superficie corrugada (superficie con pliegues) de Pt (1 1 0) son más selectivas a la hidrogenación de C=C [45].

2.5.1.2 Características del soporte.

El tipo de soporte utilizado juega un papel vital en la estructura y posteriormente el rendimiento catalítico de catalizadores de metales soportados. Por lo tanto, la búsqueda de un soporte apropiado es considerada como un paso crucial. Idealmente, un soporte apropiado debe ser capaz de mejorar la dispersión de los componentes activos, la promoción de interacciones eficaces metal soporte, y retener las propiedades únicas de los metales impregnados (es decir, la superficie ácido-base, propiedades redox, etc). Además, el soporte debe poseer alta área superficial, resistencia mecánica, así como ser térmicamente e hidrotérmicamente estable [41].

Algunos soportes usados en la industria química y petroquímica son: γ -alúmina, sílice, TiO_2 y ZrO_2 . Los soportes de TiO_2 y ZrO_2 tienen algunas desventajas, son inadecuados para aplicaciones industriales que requieren alta

temperatura y gran área superficial, debido a su baja estabilidad térmica y pequeña área superficial. Además, tienen un costo muy elevado [41,42]. La sílice es muy atractiva por su gran área superficial, pero no tiene la capacidad de promover una alta dispersión superficial de los metales impregnados. Esto se debe a la baja concentración de grupos hidroxilo en la superficie y al bajo punto isoeléctrico [41].

La alúmina muestra ventajas sobre otros soportes, por ser un material de bajo costo y por sus propiedades tales como área superficial moderada, buena resistencia mecánica, estabilidad térmica e hidrotérmica y concentración limitada de defectos en sus estructuras cristalinas [41,43]. Las propiedades químicas de este óxido están relacionadas con los grupos hidroxilo (OH) resultantes de la quimisorción del agua disociada. Después de tratamiento térmico, la coexistencia de grupos OH y de sitios ácidos de Lewis coordinados e insaturados en la superficie hace a la γ -alúmina un soporte bifuncional, siendo capaz de injertar especies químicas con los grupos OH y a la misma vez puede ser atacado por nucleótidos en los sitios ácidos de Lewis. Por lo tanto este material puede proporcionar funciones catalíticas adicionales a la fase activa cuando se usa como soporte [43].

2.5.1.3 Catalizadores bimetálicos soportados.

Los catalizadores bimetálicos a menudo presentan un rendimiento superior catalítico en comparación con sus metales principales y han sido ampliamente

utilizados en muchos procesos catalíticos. En comparación con los catalizadores monometálicos, los catalizadores bimetálicos tienen más superficie estructural compleja, donde el segundo metal está expuesto en la superficie, en la región cercana a la superficie o dentro del cuerpo de soporte. Se ha demostrado que la estructura superficial del catalizador bimetálico es fundamental para sus propiedades catalíticas [46]. El segundo metal puede influenciar al primero a través de interacciones electrónicas o modificando la arquitectura del sitio activo. A menudo, las interacciones entre los dos metales son complejas y en gran parte desconocidas, en consecuencia el procedimiento de preparación de los mismos influye de manera crítica en la naturaleza del sistema catalítico obtenido [29].

El efecto de la adición de un segundo metal puede clasificarse en tres categorías principales: (i) aumentar la actividad catalítica, (ii) modificar la selectividad, y (iii) mejorar la estabilidad del catalizador [24]. La presencia del segundo metal puede tener un efecto simple como la reducción del primer metal por transferencia de hidrógeno, o puede causar más interacciones las cuales se pueden dividir en cinco fenómenos diferentes:

- 1) Efectos geométricos, en el que la adición de un metal promotor altera la geometría de los sitios activos que contiene el metal catalíticamente activo.
- 2) Efectos electrónicos, en el que la adición de un metal promotor altera las propiedades electrónicas de los sitios activos compuestos por el metal catalíticamente activo por transferencia de electrones entre los metales.
- 3) Efectos de estabilización, en el que la adición de un metal promotor mejora la estabilidad del metal catalíticamente activo (por ejemplo, mediante la

inhibición de procesos de sinterización o suprimir la formación de depósitos carbonosos sobre el catalizador).

- 4) Efectos sinérgicos, en el que ambas especies metálicas participan en la unión química de intermedios de reacción y estados de transición.
- 5) Efectos bifuncionales, en el que cada especie de metal proporciona una función diferente en el mecanismo de reacción (por ejemplo, un metal cataliza reacciones de hidrogenación-deshidrogenación, mientras que el segundo metal cataliza reacciones de hidrogenólisis de C-O) [24,47].

Típicamente, los efectos geométricos y electrónicos afectan a la actividad catalítica y la selectividad, mientras que los efectos estabilizadores mejoran la estabilidad del catalizador. Los efectos sinérgicos y bifuncionales que normalmente mejoran la rapidez de reacción, pero también pueden conducir a la creación de nuevas vías de reacción [24].

2.6 Adsorción del furfural

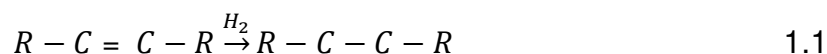
En una reacción heterogénea catalizada por sólidos, por lo menos uno de los reactivos debe fijarse de alguna manera durante un período de tiempo significativo a la superficie del catalizador sólido. Esto se puede lograr a través del fenómeno de adsorción [36]. La adsorción es organizada por dos tipos: adsorción física y

adsorción química o quimisorción. La *adsorción física* es causada por una fuerza de atracción secundaria (van der Waals) como interacción dipolo-dipolo y dipolo inducido. La *quimisorción* envuelve enlaces químicos, es similar en carácter a una reacción química y en vuelve una transferencia de electrones entre el adsorbente y el adsorbato [37]. Existe una correlación entre la actividad catalítica y la adsorción del reactante. La molécula del reactivo debe tener una interacción con el catalizador, principalmente química, para que permita un cambio en la molécula de tal manera que permita que se lleve la reacción deseada. Sin embargo, la molécula debe ser estable térmicamente para no sufrir una descomposición antes de reaccionar.

Algunos catalizadores tienen una fuerte interacción con la molécula del furfural que promueve la descarbonilación. Por ejemplo, Resasco, *et al.*, estudiaron la hidrogenación del furfural utilizando Ni/SiO₂. Este catalizador dio como resultado la descarbonilación del de la molécula debido a la fuerte interacción del Ni con el grupo C=O e impidiendo la hidrogenólisis del C-O [48]. Por lo tanto, es importante el estudio de la estabilidad del furfural sobre la superficie del catalizador al incrementar la temperatura.

2.7 Hidrogenación del 2-metilfurano.

La hidrogenación del 2-metilfurano involucra la hidrogenación del anillo furano y la hidrogenólisis. La *reacción de hidrogenación* es una de las reacciones orgánicas más comunes usadas para la síntesis de químicos [49]. En las reacciones de hidrogenación se saturan los dobles y triples enlaces C-C, así como enlaces de C=O, lo que aumenta el contenido de hidrógeno. Para las reacciones de hidrogenación se utilizan catalizadores metálicos, tales como Pd, Pt, Ni, o Ru. La selectividad del producto de la reacción de hidrogenación depende de factores tales como la presión de disolvente, parcial de hidrógeno, la temperatura, y la naturaleza del catalizador [24]. En la ecuación 1.1 se muestra la estequiometría de la reacción de hidrogenación. Las *reacciones de hidrogenólisis* requieren la división de enlaces C-C y C-O. La ecuación 1.2 se muestra la estequiometría de hidrogenólisis, donde X representa una cadena de alquilo, -OH, -O, -SH, -NH₂, etc. En el caso de la eliminación de oxígeno de la molécula, hidrogenólisis se refiere típicamente como hidrodesoxigenación. La reacción se lleva a cabo utilizando catalizadores metálicos soportados, incluyendo Ru, Pd, Pt, Ni, y Cu. La selectividad del producto y los rendimientos pueden ser controlados mediante el uso de catalizadores bimetálicos [24].

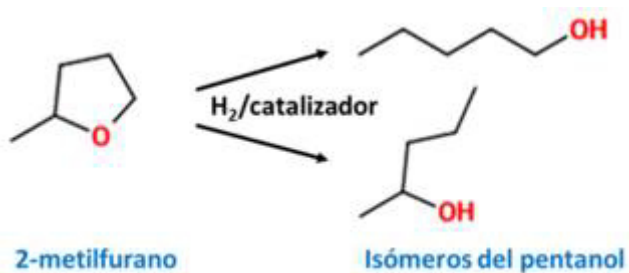




Por lo tanto, para el 2-metilfurano ocurren las siguientes reacciones (ecuación 1.3 y 1.4):



1.3



1.4

Parte de este trabajo consistió en el diseño de catalizadores para llevar a cabo estas reacciones.

CAPÍTULO 3

HIPÓTESIS

3.1 Hipótesis

Los catalizadores base Pt-Fe y Pd-Fe con $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ como soporte, sintetizados por el método de impregnación, presentan actividad catalítica y selectividad a la formación de pentanol. Además, presenta baja desorción del furfural sobre la superficie del catalizador.

CAPÍTULO 4

OBJETIVOS

4.1 Objetivo

Obtener catalizadores bimetálicos de Pt y Pd con Fe sobre alúmina que permitan una baja desorción del furfural e incrementen la selectividad a la formación del pentanol.

4.2 Objetivos Particulares.

- ❖ Sintetizar los catalizadores de Pt-Fe y Pd-Fe sobre Al_2O_3 como soporte.
- ❖ Determinar las propiedades de los catalizadores Pt-Fe y Pd-Fe sobre Al_2O_3 como soporte, mediante la caracterización por diferentes técnicas.
- ❖ Evaluar la actividad catalítica y selectividad de los catalizadores de Pt-Fe y Pd-Fe en la reacción de hidrogenación del 2-metilfurano.
- ❖ Relacionar las características y propiedades de los catalizadores con la actividad catalítica y selectividad de la reacción de hidrogenación del 2-metilfurano.
- ❖ Estudiar la desorción de la molécula de furfural sobre la superficie de los catalizadores de Pt y Pd con Fe utilizando la técnica de análisis termogravimétrico.
- ❖ Relacionar la caracterización con los resultados de desorción del furfural sobre los catalizadores Pt y Pd con Fe.

CAPÍTULO 5

METODOLOGÍA

5.1. Síntesis de catalizadores.

5.1.1. Catalizadores de Pt-Fe/Al₂O₃.

Los catalizadores de Pt/Al₂O₃ y Pt-Fe/Al₂O₃ se prepararon por el método de impregnación húmeda a partir de las soluciones de H₂PtCl₆·6H₂O (Sigma Aldrich, 37.5% de Pt) y FeCl₂·4H₂O (Sigma Aldrich, 99 %). Se utilizó γ -alúmina comercial (CATALOX® SBa-200 Sasol, Houston, TX, USA) como soporte, la cual se puso en contacto con 100 mL de solución de los metales a impregnar. Esta mezcla se llevó

a agitación por 24 h, posteriormente se secó a 120°C y se calcinó a 620°C. Los porcentajes usados fueron 0.5% en eso para Pt y 0.15, 0.5 y 0.8% en peso para Fe. Las cantidades en masa utilizadas para la impregnación se observan en la Tabla 5.1.

Tabla 5. 1. Cantidades en masa utilizadas en la preparación de 5gr de los catalizadores Pt/ Al₂O₃ 0.5, Pt-Fe/ Al₂O₃ 0.15-.05%, Pt-Fe/ Al₂O₃ 0.5-.05% y Pt-Fe/ Al₂O₃ 0.15-.05%.

Catalizador	Metal/ Alúmina	Porcentaje (%)	Masa de precursores (gr)	Masa de sal precursora (gr)
PtAl₂O₃ 0.5%	Pt	0.5	0.0250	0.0664
	γ-Al ₂ O ₃	99.5	4.9750	-----
Pt-Fe/ Al₂O₃ 0.15-0.5%	Pt	0.5	0.0250	0.0664
	Fe	0.15	0.0075	0.0267
	γ-Al ₂ O ₃	99.35	4.9675	-----
Pt-Fe/ Al₂O₃ 0.5-0.5%	Pt	0.5	0.0250	0.0664
	Fe	0.5	0.0250	0.0889
	γ-Al ₂ O ₃	99.0	4.9500	-----
Pt-Fe/ Al₂O₃ 0.8-0.5%	Pt	0.5	0.0250	0.0664
	Fe	0.8	0.0400	0.1424
	γ-Al ₂ O ₃	98.8	4.9350	-----

5.1.2. Catalizadores de Pd-Fe/Al₂O₃.

Se utilizó el método de impregnación húmeda para la preparación de los catalizadores de Pd/Al₂O₃ y Pd-Fe/Al₂O₃. Se utilizó γ-alúmina comercial CATALOX® SBa-200 Sasol (Houston, TX, USA), la cual se puso en contacto con 100 mL de la solución con los metales a impregnar. Las sales precursoras utilizadas fueron Pd(NO₃)₂ y Fe(NO₃)₃ y los porcentajes de dopaje fueron 0.5% en peso para el Pd y

0.15, 0.5 y 0.8% en peso para el Fe. Las cantidades en masa se utilizadas en la impregnación se muestran en la Tabla 5.2. El soporte y la solución se llevaron a agitación por 24 h, después se secó a 120°C y posteriormente se calcinó a 620°C.

Tabla 5. 2. Cantidades en masa utilizadas en la preparación de 5gr de los catalizadores Pd/Al₂O₃ 0.5, Pd-Fe/Al₂O₃ 0.15-.05%, Pd-Fe/Al₂O₃ 0.5-.05% y Pd-Fe/Al₂O₃ 0.15-.05%.

Catalizador	Metal/ Alúmina	Porcentaje (%)	Masa de precursores (gr)	Masa de sal precursora (gr)
PtAl₂O₃ 0.5%	Pt	0.5	0.0250	0.0541
	γ-Al ₂ O ₃	99.5	4.9750	-----
Pt-Fe/ Al₂O₃ 0.15-0.5%	Pt	0.5	0.0250	0.0541
	Fe	0.15	0.0075	0.0543
	γ-Al ₂ O ₃	99.35	4.9675	-----
Pt-Fe/ Al₂O₃ 0.5-0.5%	Pt	0.5	0.0250	0.0541
	Fe	0.5	0.0250	0.1809
	γ-Al ₂ O ₃	99.0	4.9500	-----
Pt-Fe/ Al₂O₃ 0.8-0.5%	Pt	0.5	0.0250	0.0541
	Fe	0.8	0.0400	0.2894
	γ-Al ₂ O ₃	98.8	4.9350	-----

5.2. Caracterización de catalizadores.

5.2.1. Pt-Fe/Al₂O₃.

Con el objetivo de conocer sus propiedades y características, los catalizadores de Pt/Al₂O₃ y Pt-Fe/Al₂O₃ se caracterizaron con las siguientes

técnicas: espectroscopia infrarroja con transformadas de Fourier, fisisorción de N_2 , análisis térmico diferencial y análisis termogravimétrico, reducción a temperatura programada, microscopía electrónica de barrido y microscopía electrónica de barrido para transmisión y microscopía electrónica de alta resolución.

5.2.2. Pd-Fe/ Al_2O_3

Las técnicas de caracterización utilizadas para conocer las propiedades y características de los catalizadores de Pd/ Al_2O_3 y Pd-Fe/ Al_2O_3 fueron: espectroscopia infrarroja con transformadas de Fourier, análisis térmico diferencial y análisis termogravimétrico, reducción a temperatura programada, microscopía electrónica de barrido para transmisión, microscopía electrónica de alta resolución y análisis químico cuantitativo de EDXS.

5.2.3. Técnicas de caracterización.

5.2.3.1. Espectroscopia Infrarroja con transformadas de Fourier (FTIR).

La técnica de espectroscopia de infrarrojo con transformadas de Fourier permitió determinar las vibraciones de los enlaces Al-O de la estructura de la

alúmina y de M-O de los óxidos de los metales impregnados en la superficie de la alúmina. Por lo tanto, se utilizó un espectrómetro Nicolet 6700, el cual cuenta con un software OMNIC. Los espectros fueron obtenidos en modo de transmitancia con 32 exploraciones con una resolución de 4cm^{-1} . Para el análisis se realizaron pastillas de la muestra utilizando el KBr como reactivo de referencia. Este espectrómetro de Infrarrojo se encuentra ubicado en las instalaciones del Centro de Innovación, Investigación y Desarrollo de ingeniería y Tecnología (CIIDIT) de la UANL.

5.2.3.2. Fisisorción de Nitrógeno.

Para conocer las propiedades texturales, como el área superficial por el método BET (Brunauer-Emmett-Teller), el volumen de poro y diámetro de poro por el método de BJH (Barret-Jouner-Hallenda); la alúmina, los catalizadores monometálicos de Fe y Pt al 0.5% y el catalizador bimetálico Pt-Fe al 0.5% de cada metal, se realizó Fisisorción de N_2 a 77.3K en un equipo Quantachrome NovaWin2-Data Acquisition and Reduction for NOVA instruments.

5.2.3.3. Análisis Termogravimétrico y Análisis Térmico Diferencial (DTA/TGA).

Se determinaron los procesos térmicos mediante la técnica DTA/TGA para los catalizadores frescos de $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Pt-Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Pd-Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ al 0.5% de cada metal. Se utilizó un analizador térmico diferencial/termogravimétrico, marca TA instruments, modelo SDT 2960, serie

2960-172. Las condiciones de análisis fueron: rampa de calentamiento de 5°C/min hasta 1000°C, con una atmosfera de aire extra seco con un flujo de 100 mL/min. Este estudio permitió conocer el comportamiento térmico de las especies metálicas presentes en la superficie de la alúmina y así fijar un tratamiento térmico en la síntesis de los catalizadores.

5.2.3.4. Reducción a Temperatura Programada (TPR-H₂).

Mediante la técnica de reducción a temperatura programada se pudo determinar la reducibilidad, la distribuciones de las especies metálicas de Pt, Pd, Fe, Pt-Fe y Pd-Fe, como también la interacción entre el metal-soporte. En los catalizadores de Pt/Al₂O₃, Fe/Al₂O₃ y Pt-Fe/Al₂O₃ se tomaron 100 mg de muestra y se colocaron en un tubo de cuarzo, el análisis se llevó a cabo mediante un flujo de una mezcla de 10% H₂/90% Ar a 30 mL/min con calentamiento a 5°C/min en un rango de 30 a 1000°C. Antes del análisis, los catalizadores fueron tratados con Ar a 300°C por 30 minutos. El consumo de hidrógeno fue monitoreado mediante el detector de conductividad térmica con espectrometría de masas usando el modelo de Altamira Instruments AMI 90 (Altamira Instruments Inc, Pittsburgh, PA, USA).

Para los catalizadores de Pd/Al₂O₃ y Pd-Fe/Al₂O₃ se utilizaron 40 mg de muestra y se montaron en un tubo de cuarzo. El pretratamiento de estas muestras consistió en pasar un flujo de He a 20 mL/min y se calentó a 20°C/min hasta 500 °C. El análisis se llevó a cabo mediante un flujo de una mezcla de 5% H₂/95% Ar a 30 mL/min con calentamiento a 5°C/min en un rango de -50 a 1000°C (se utilizó este rango debido a que los perfiles de Pd muestran señales de reducción a

temperaturas bajas). El hidrógeno consumido se detectó en línea mediante un detector TCD.

5.2.3.5. Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)

Se estudió la morfología de la alúmina antes y después de la impregnación con los metales. Las micrografías de SEM de la alúmina sin impregnar y el catalizador de Pt-Fe/Al₂O₃ con 0.5% en peso de cada metal fueron obtenidas en un microscopio FEI Nova Nano SEM 200 (FEI, Hillsboro, OR, USA) con 20 kV de aceleración.

5.2.3.6. Microscopia Electrónica de Barrido para Transmisión, Microscopia Electrónica de Alta Resolución y Análisis de Rayos X de Energía Dispersiva (STEM, HRTEM y EDXS).

Los catalizadores bimetálicos de Pt-Fe/Al₂O₃ en su forma oxidada y el Pd-Fe/Al₂O₃ en su forma reducida fueron analizados por la técnica de HRTEM para conocer el tamaño de partícula, y la interacción metal-metal. Se utilizó un microscopio FEI Titan G2 30-800 con alta resolución. Los softwares utilizados para analizar las micrografías fueron el Gatan Digital Micrograph y el TIA. Para el microanálisis químico cuantitativo se empleó un espectrómetro con detector de rayos-X (EDS).

5.3. Pruebas de actividad y selectividad catalítica en la reacción de hidrogenación de 2-metilfurano.

Las pruebas de reacción se llevaron a cabo en un reactor de flujo tubular de lecho fijo. El catalizador peletizado y tamizado (tamaño de 250 a 355 micras) se colocó en el centro de un reactor de tubo de cuarzo, entre dos capas de lana de cuarzo, instalado verticalmente en el interior de un horno eléctrico. Antes de la reacción, el catalizador fue reducido bajo un flujo de H_2 (60 mL/min, aire-gas a 99.99%) durante 1h a la temperatura deseada. Se utilizaron dos temperaturas diferentes, 200 y 450°C. Después de la reducción, el catalizador se enfrió a la temperatura de reacción, utilizando tres temperaturas diferentes 100, 150 y 200°C. Se utilizaron estas temperaturas de reacción porque de acuerdo con referencias bibliográficas, la reacción se lleva a cabo entre 100 y 300°C [34]. La alimentación fue introducida continuamente a través de una bomba de jeringa automática (Cole Palmer). Las líneas de entrada y salida del reactor se mantuvieron a 100°C con el fin de mantener todos los compuestos en la fase de vapor. Los productos fueron analizados en línea en un cromatógrafo de gases (modelo Agilent 6890) usando una columna capilar ZB-WAX y detector de ionización de flama (FID, siglas en inglés). Se utilizaron 150 mg de catalizador para cada corrida, el flujo de la inyección del líquido (2-metilfurano, Sigma Aldrich al 99%) fue de 0.5 mL/h en una corriente de hidrógeno (60 mL/min, aire-gas a 99.99%).

5.4. Desorción del furfural.

Las pruebas de desorción se realizaron con los catalizadores de Pt/Al₂O₃, Fe/Al₂O₃, Pt-Fe/Al₂O₃, Pd/Al₂O₃ y Pd-Fe/Al₂O₃ con 0.5% en peso del metal. Se pesó 0.4g aproximadamente del catalizador y después se agregó el furfural en relación de 30% en peso furfural/70% en peso catalizador. El exceso de furfural se dejó evaporar a temperatura ambiente durante 10 min. Después, los catalizadores se analizaron por TGA/DTA usando un analizador térmico TA Instruments SDT-2960, con una velocidad de calentamiento de 5 ° C/min, desde 25 a 500°C en N₂ con un flujo de 100 ml/min. También, las muestras fueron analizadas por espectroscopia de infrarrojo con transformadas de Fourier a diferentes temperaturas en un rango de 25 a 500°C. Se utilizó un espectrómetro Nicolet 6700, el cual cuenta con un software OMMIC.

CAPÍTULO 6

RESULTADOS Y DISCUSIONES

6.1. Catalizadores base Pt, Fe y Pt-Fe sobre γ -Al₂O₃.

6.1.1. Caracterización.

6.1.1.1. Fisisorción N₂.

Los análisis de fisisorción se realizaron para la alúmina pura, la alúmina pura calcinada a 600°C y los catalizadores de Pt/Al₂O₃, Fe/Al₂O₃ y Pt-Fe/Al₂O₃ a 0.5% en peso de cada metal. Las isothermas de adsorción-desorción de N₂ de las muestras (Figura 6.1) a -196°C presentan isothermas tipo IV, de acuerdo con las clasificaciones de la IUPAC, con un ciclo de histéresis típico debido a la

condensación capilar de nitrógeno en los mesoporos [31-53]. El área superficial específica de la alúmina y los catalizadores después de la calcinación a 620 °C se presentan en la Tabla 6.1. La γ -alúmina disminuye en área superficial específica de 244.15 a 195.88 m²/g después de la calcinación. La disminución del área superficial se debe a que se sinteriza la superficie al aplicar un incremento de la temperatura. La sinterización es un proceso que implica la disminución de la energía superficial de las partículas de alúmina, eliminando el agua entre los grupos hidroxilo en las partículas en contacto. El sinterizado inicia por debajo de los 600°C [41,54,55].

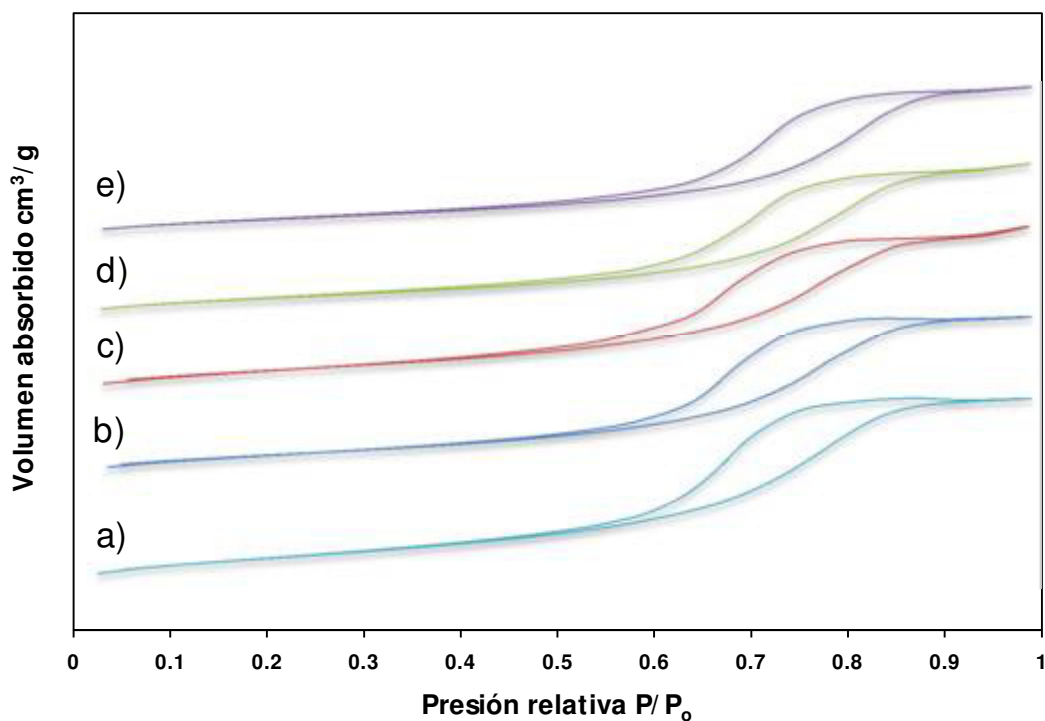


Figura 6. 1. Isotermas de adsorción-desorción de N₂ a) γ -Al₂O₃ sin calcinar, b) γ -Al₂O₃ calcinada a 600°C, c) Fe/Al₂O₃ 0.5%, d) Pt/Al₂O₃ 0.5% y e) Pt-Fe/Al₂O₃ 0.5-0.5%.

En comparación con la alúmina sin calcinar, el catalizador impregnado con Fe disminuye el área sólo 10%, pero cuando es impregnada con Pt disminuye 27%, esto se debe a que las partículas de las especies de Pt y Fe bloquean los poros del soporte. Por ejemplo, Arnby, *et al.*, prepararon catalizadores de Pt/ γ -Al₂O₃, Fe/ γ -Al₂O₃ y Pt-Fe/ γ -Al₂O₃, y observaron que el área superficial disminuye con el dopaje de los metales de 129 m²/g a 124, 114 y 124 m²/g respetivamente [56].

El catalizador bimetálico tiene un área superficial menor que el resto de los catalizadores debido a la cantidad mayor de partículas de especies de Pt y Fe que han bloqueado los poros de alúmina [53,57-59]. Prasad, *et al.*, observaron que a mayor carga de dopaje de metal, tanto en catalizadores monometálicos y bimetálicos, el área superficial disminuye y se lo atribuyen a la destrucción parcial g del ordenamiento del soporte o a la obstrucción de las entradas de los poros [59]. Sin embargo, después de la calcinación, la alúmina tiene un área superficial menor que el catalizador impregnado con Fe, esto es porque las partículas impregnadas previenen la sinterización o compactación de la alúmina [60-62]. Esto también fue observado por Corberán, *et al.*, quienes prepararon catalizadores Fe-HMS y Ce-HMS. El área superficial del catalizado de Fe (675 m²/g) fue mayor que el área superficial del catalizador de Ce (365 m²/g) y de la sílice pura (345 m²/g), ellos lo atribuyen a que la presencia de hierro en Fe-HMS produce diferentes propiedades estructurales internas y externas de los agregados. El hierro es di- o trivalente; por lo tanto, su sustitución para el silicio amorfo en el HMS podría causar un mayor número de defectos y vacantes aniónicas durante el crecimiento de las partículas, que podría contribuir al aumento observado de la SSA [61]. Aunque en este trabajo

se utilizó la alúmina como soporte, el Fe también podría estar causando defectos en su estructura afectando el área superficial.

Tabla 6. 1. Propiedades texturales y porcentaje en peso de los metales en los catalizadores de Pt/Al₂O₃, Fe/Al₂O₃ y Pt-Fe/Al₂O₃.

Muestra	Área Superficial (m²/g)	Diámetro promedio de poro (nm)	Volumen promedio de poro (cc/g)
Alúmina*	196	8.83	0.43
Fe/Al ₂ O ₃ at 0.5%	218	8.40	0.46
Pt/Al ₂ O ₃ at 0.5%	177	9.31	0.41
Pt-Fe/Al ₂ O ₃ at 0.5-0.5%	169	9.56	0.40

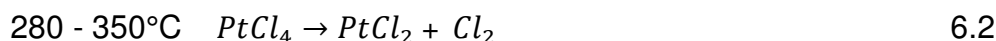
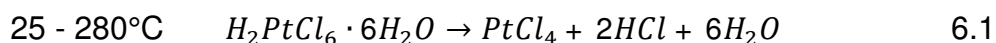
* Calcinación a 600 °C

6.1.1.2. Análisis Termogravimétrico y Análisis Térmico Diferencial (DTA/TGA).

Los resultados de los análisis térmicos de los catalizadores monometálicos Fe/Al₂O₃, Pt/Al₂O₃ a 0.5%, y los catalizadores bimetalicos Pt-Fe/Al₂O₃ a 0.5 % se muestran en la Figura 6.2. En la Figura 6.2a) se observan cuatro zonas de pérdida de peso para el catalizador de Fe/Al₂O₃ 0.5%. La primera zona entre 30 a 80°C con un 6% de pérdida de peso, la segunda de 80 a 260°C con un 4.5% de pérdida de peso, la tercera de 260 a 470°C con un 3.5% de pérdida de peso y la cuarta de 470 a 1000°C con 2.5% de pérdida de peso. También, se muestran dos procesos endotérmicos a 40 y 240°C, que son atribuidos al agua fisisorbida y quimisorbida, como también a la formación de óxidos de hierro [63]. De acuerdo con referencias,

antes de calcinar, las posibles especies de Fe presentes son hidróxidos de hierro como $\gamma\text{-FeOOH}$. Esta especie se descompone entre 220 y 280°C, dependiendo de la velocidad de calentamiento, y es seguida por la formación de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Entre 450 y 500°C ocurre la transformación de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [64]. Por lo tanto, el proceso endotérmico de 240°C, resultado de este trabajo, podría atribuirse a la descomposición del $\gamma\text{-FeOOH}$ y formación de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. A 430°C se observa un pico de un proceso exotérmico que es atribuido a la conversión de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [64,65].

En la Figura 6.2b) se muestran tres zonas de pérdida de peso entre 25 a 70°C con 10% de pérdida de peso, de 70 a 610°C con 7.1% de pérdida de peso y de 610 a 1000°C con 1.8% de pérdida de peso. También, en DTA se observan tres procesos endotérmicos a 51, 160 y 600°C. Radivojević, *et al.*, estudiaron las temperaturas de descomposición de las sales precursoras utilizadas para síntesis de catalizadores dopados con Pt mediante la técnica de TGA/DTA. Los resultados que obtuvieron con la sal de $\text{H}_6\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ son los siguientes:



También, mencionan que después de la impregnación con esta sal se forman los siguientes complejos sobre la superficie del soporte: $[\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_{(6-x)}(\text{H}_2\text{O})_x]^{(2-x)-}$ ($x = 0, 1, 2$), $(\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_6)^{2-}$, $\text{Pt}(\text{OH})_x\text{Cl}_y$ ($x = 1, 2$; $y = 4, 5$), PtO_xCl_y , PtCl_2

y PtCl_4). Y si es soporte es alúmina predomina la especie PtO_xCl_y debido a la acides de este soporte [66].

Por consiguiente, la pérdida de peso en la primera zona se debe a la pérdida del agua fisisorbida, en la segunda zona se pierde agua, HCl y Cl_2 de la descomposición de la sal precursora y en la tercera zona la pérdida de peso es probable que se deba a reorganización estructural del soporte de alúmina [67,68]. Los procesos endotérmicos son atribuidos a pérdida de agua fisisorbida (51°C) y a la descomposición de la sal precursora y formación de complejos de Pt (160 y 600°C).

Los termogramas del catalizador bimetálico de $\text{Pt-Fe/Al}_2\text{O}_3$ a 0.5% se muestran en la Figura 6.2c), este catalizador reveló un comportamiento similar al catalizador de $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$. Se observan tres áreas de pérdida de peso en 25 a 68°C con un 7.5%, de 68 a 589°C con un 8.8% y de 589 a 1000°C con un 2.1%, así como también dos picos endotérmicos a 48 y 151°C atribuidos al agua fisisorbida y descomposición de las sales precursoras. A diferencia del catalizador de $\text{Fe/Al}_2\text{O}_3$, el catalizador $\text{Pt-Fe/Al}_2\text{O}_3$ no muestra el pico endotérmico en 240°C característico de la formación de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, ni el proceso exotérmico de 430°C que es atribuido a la conversión de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Sin embargo, el pico endotérmico a 151°C en el bimetálico es más pronunciado que en el catalizador de $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$, posiblemente la formación de óxidos de Fe se están formando a menor temperatura cuando está presente el Pt. En general, los sistemas catalíticos de estudio mostraron cambios térmicos hasta aproximadamente 600°C , lo que permitió fijar la temperatura óptima de la

calcinación durante la síntesis. Por lo tanto, las especies presentes en la superficie de la alúmina, después de la calcinación, son los óxidos de Fe y complejos de oxiclорados de Pt.

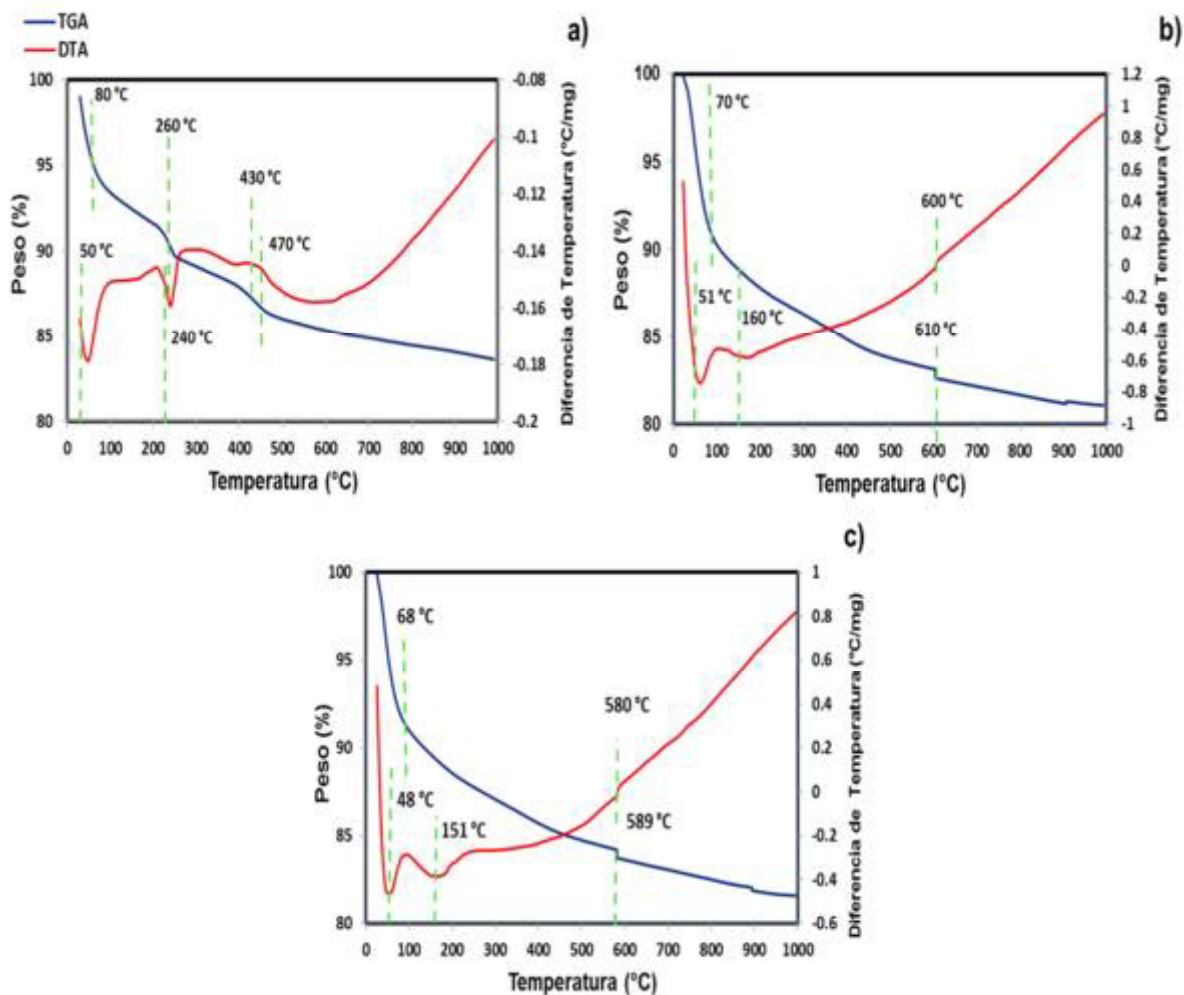


Figura 6. 2. Análisis termogravimétrico DTA y TGA de a) Fe/Al₂O₃ 0.5%, b) Pt/Al₂O₃ 0.5% y Pt-Fe/Al₂O₃ 0.5%-0.5%.

6.1.1.3. Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier.

La Figura 6.3 muestra los espectros de FT-IR de alúmina pura, así como alumina impregnada con Pt a 0.5%, Fe a 0.5% y la combinación de Pt con diferentes porcentajes de Fe de 0.15, 0.5 y 0.8%. La banda a 3475 cm^{-1} es atribuida a la vibración de estiramiento de O-H que se encuentran en la alúmina. Las bandas a 2358 , 1396 y 1108 cm^{-1} son características de la vibración del enlace C-O del CO_2 (del ambiente) adsorbido en la superficie de los catalizadores [69]. El catalizador de $\text{Fe/Al}_2\text{O}_3$ no se presenta estas bandas, al parecer este catalizador no presenta interacción con el enlace C-O. De acuerdo referencias, las especies de Pt si presentan interacción con la molécula de CO_2 [69-74]. La banda a 1637 cm^{-1} , que se presenta en la alúmina pura y en todos los catalizadores, es característico del modo de flexión H-O debido al modo de vibración deformada de agua adsorbida [72]. De acuerdo con las referencias, la presencia de Pt (II) puede ser identificado por la presencia de una banda a característica de la vibración estiramiento Pt-O en $\sim 922\text{ cm}^{-1}$ [73] y las vibraciones de estiramiento de Fe-O se encuentran en $\sim 690\text{ cm}^{-1}$ [71], pero estas bandas se superpone con las bandas asignadas a la alúmina. Las bandas más intensas y más anchas en 816 cm^{-1} y 619 cm^{-1} corresponden a las vibraciones de estiramiento del enlace Al-O de los sitios tetraédricos AlO_4 y los sitios octaédricos AlO_6 , respectivamente, en la muestra de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ pura [74,75]. Los sitios tetraédricos y octaédricos de la alúmina se forman porque tiene una estructura de espinela, los átomos de oxígeno forman una red cristalina cúbica centrada en la cara (CCF), iones Al^{+3} ordenados en sitios octaédricos e iones Al^{+2} desordenados en sitios tetraédricos [76]. Aunque las

bandas de las vibraciones de metal-oxígeno se traslapan con las bandas de la alúmina, se puede observar que al incrementar la carga de Fe en los catalizadores bimetálicos las bandas de los sitios octaédricos y tetraédricos van cambiando ligeramente de forma. Incluso en el catalizador de $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ estas bandas son menos intensas, posiblemente los óxidos de los metales bloquean los sitios tetraédricos y octaédricos de la alúmina, ya que se ha reportado que los metales interactúan con los hidroxilos de la superficie de la alúmina [76].

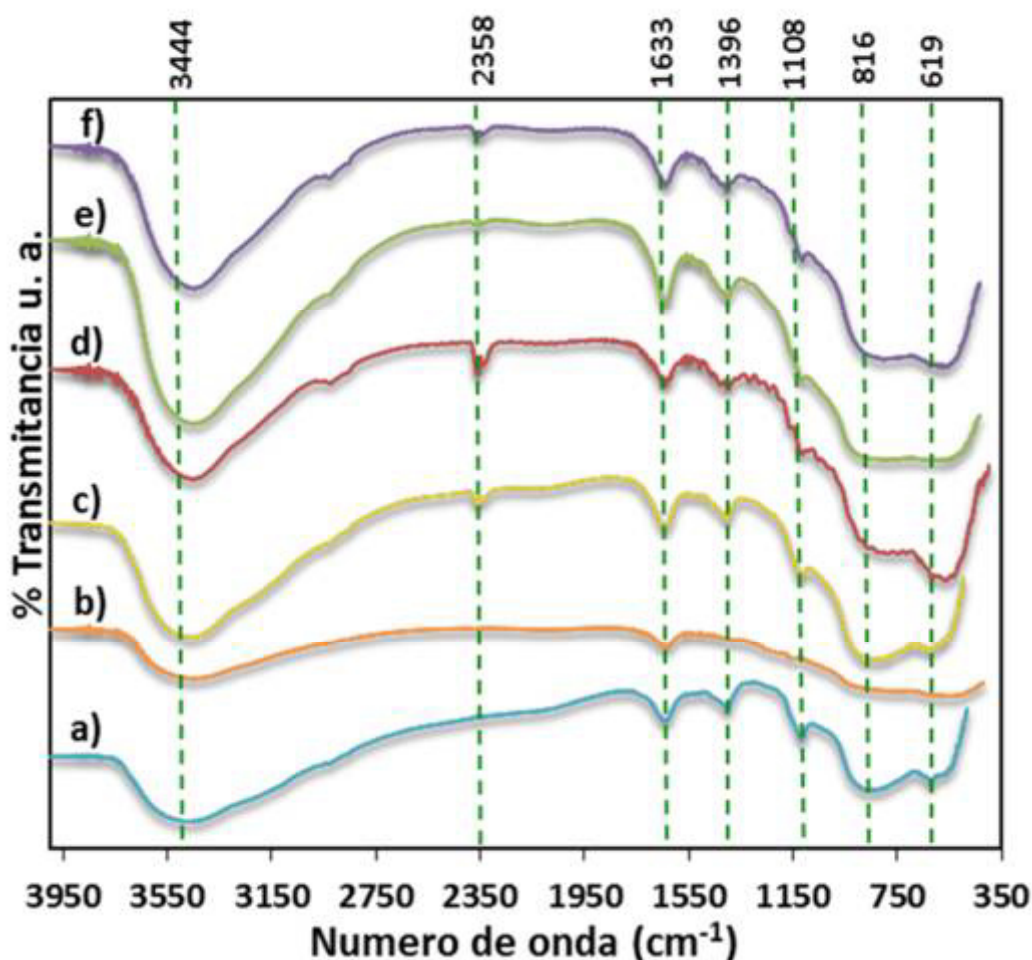


Figura 6. 3. Espectros de FTIR de a) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ pura, b) $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 0.5%, c) $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 0.5%, d) $\text{Pt-Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 0.5-0.15%, e) $\text{Pt-Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 0.5-0.5% y f) $\text{Pt-Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 0.5-0.8%.

6.1.1.4. Reducción a Temperatura Programada (TPR-H₂).

La Figura 6.4 presenta los perfiles de TPR para los catalizadores bimetálicos, monometálicos y la γ -Al₂O₃. Se puede observar que la γ -Al₂O₃ no muestra un pico de reducción. Por otro lado, dos picos de reducción a 580 y 922°C pueden ser observados en el catalizador de Fe/Al₂O₃. El primer pico se atribuye a la reducción de la Fe₂O₃ a Fe₃O₄ y el segundo pico se atribuye a la reducción del Fe₂O₃ a FeO + Fe [77,78,79]. El perfil TPR de los catalizadores de Pt monometálico revela un pico de reducción a 427°C que corresponde a especies oxo o hidroxiladas de Pt (derivado del precursor) que pueden reducirse a Pt elemental [80-82]. Estas especies tienen una interacción fuerte con el soporte. En el caso de los catalizadores Pt-Fe con 0.15 y 0.5% de Fe se observa un pico de reducción similar a la del catalizador de Pt pero menos intensa y ligeramente desplazada a 450°C. Además, en el catalizador con 0.5% de Fe muestra dos picos menos pronunciados a 230 y 350°C y el catalizador con 0.15% de Fe muestra un pico a 385°C. Sin embargo, el catalizador Pt-Fe con mayor carga de Fe (0.8%) muestra varios picos anchos a 285, 500, 591 y 882°C. Se ha reportado que la presencia de Pt en catalizadores bimetálicos promueve la reducción del otro metal, posiblemente por esta razón no se muestran picos de reducción de especies de Fe en los catalizadores de Pt-Fe con 0.15% y 0.5% de Fe [80,81]. Por ejemplo, especies de óxido de Ge puro se reducen a 600°C, pero con la incorporación de Pt la temperatura de reducción disminuye a 315°C [80].

También, Passos, *et al.*, observaron este tipo de fenómeno en los catalizadores bimetálicos de Pt-Cu/Al₂O₃. Las reducciones de las especies de óxidos de Cu, en el perfil de TPR del catalizador 1%Cu/Al₂O₃, se presentan a 290 y 385°C. En el catalizador 1%Pt/Al₂O₃, la reducción de especies [Pt^{IV}O_xCl_y]_s se presentó a 250 y 340°C. Sin embargo, el catalizador 1%Pt-1%Cu/Al₂O₃ mostró un pico de reducción a 280°C y un consumo de H₂ en el rango de 300-500 °C. Los autores atribuyen el pico a 280°C a la reducción de especies oxidadas de Pt-Cu donde ambos metales están en contacto y el consumo de H₂ entre 300 a 500°C a la reducción de especies de óxidos de cobre que no están en contacto con el Pt [83].

Otro ejemplo es el estudio que realizó Goodwin, *et al.*, con el catalizador de Pt-Fe/γ-Al₂O₃. En sus resultados el catalizador Pt mostró sólo un pico de reducción a ~218°C y dos picos de reducción para el catalizador de Pt-Fe. Ellos mencionan que el primer pico representa la reducción de óxido de platino y quizás alguna reducción catalítica de hierro. El segundo pico a ~290°C lo atribuyen a la reducción catalítica de óxido de hierro. También, comparan estos resultados con los resultados para un catalizador de Fe/γ-Al₂O₃ que mostró dos picos de reducción a 377 y 464 °C, ellos mencionan que la presencia de Pt disminuye la temperatura de reducción requerido para el óxido de hierro [84].

Por lo tanto, se puede concluir que en los catalizadores Pt-Fe/Al₂O₃ con 0.15% y 0.5% de Fe, las especies de Fe y de Pt están en contacto lo que ayuda a que las especies de Fe se reduzcan y no se muestren picos de reducción de

especies de Fe en el perfil de TPR. El pico de reducción a 450°C se debe a la reducción de especies oxi o hidroxiclорadas de Pt que no están en contacto con el Fe. Los picos pequeños u hombros que sobresalen en 230, 350 y 385°C son atribuidas a la reducción de especies oxidadas de Pt-Fe, que al final de la reducción forman una aleación [86,87]. Pero esto no ocurre en el catalizador bimetalico que contiene 0.8% de Fe, los picos de reducción a 285, 500, 591 y 882°C corresponden a la reducción de especies oxidadas Pt-Fe, compuestos de coordinación de Pt y óxidos de Fe que no están en contacto con el Pt. Esto también se puede explicar de la siguiente manera; cuando la carga de Fe es menor o igual a la Pt, la mayoría de las especies de Fe están en contacto con las especies de Pt, lo cual permite que la reducción de los óxidos de Fe a una menor temperatura de la requerida que cuando no están presentes la especies de Pt. Es posible que el Pt también tenga algún cambio con la presencia de Fe, porque en los catalizadores bimetalicos se presentan picos de reducción de óxidos de Pt que no se presenta en el catalizador monometalico de Pt. En la sección 2.5.1.3 se mencionó que en los catalizadores bimetalicos puede existir la transferencia de electrones [24,47], por consiguiente, es posible que el Pt ceda electrones al Fe, reduciéndolo a Fe^{+2} y que el Pt se oxide. Y finalmente en condiciones reductivas se forme la aleación [85-87]. Pero cuando la carga de Fe es mayor que la de Pt, las especies de Fe se distribuyen en la superficie del catalizador, presentando picos de reducción de estas especies a altas temperaturas. Por lo tanto, es de interés tener partículas de aleación de Pt-Fe sobre el catalizador porque genera nuevos sitios activos (por la formación de efectos geométricos) que ayudan la adsorción de la molécula de estudio y define la selectividad de catalizador en la reacción de hidrogenación [36].

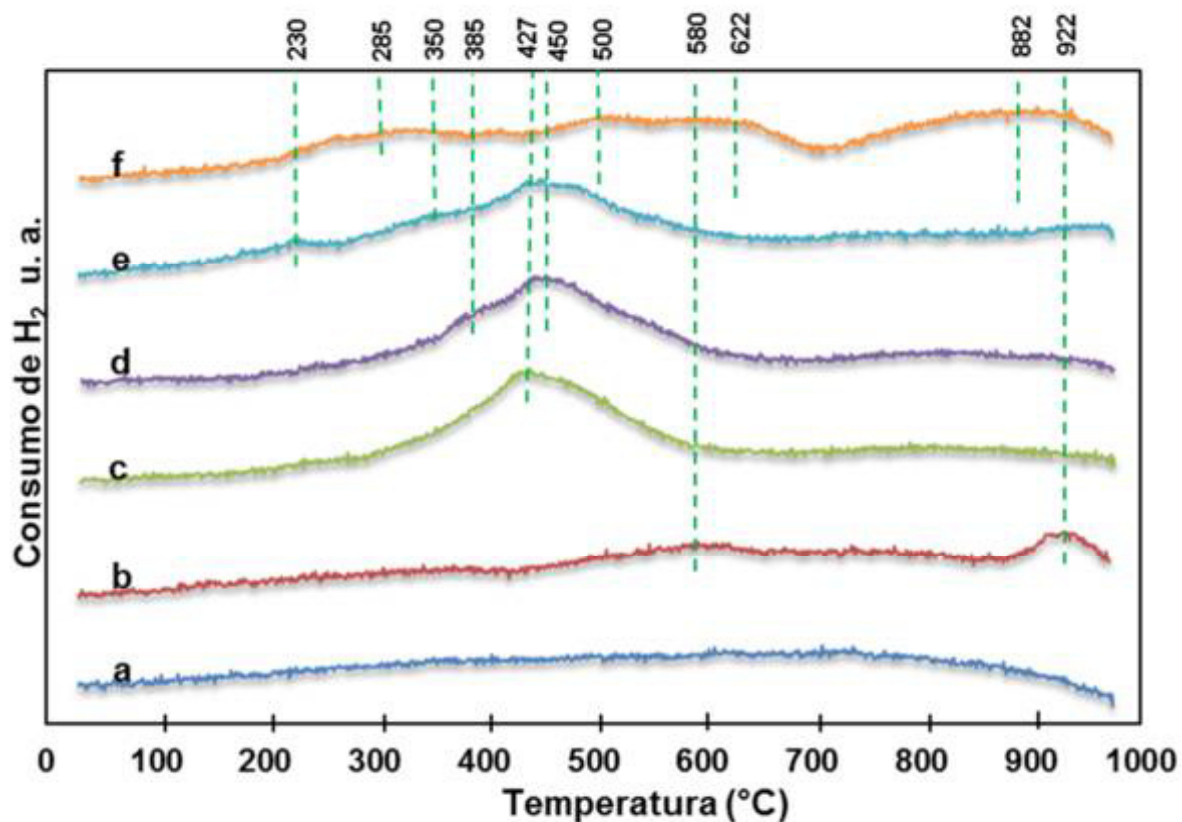


Figura 6. 4. Perfiles de TPR-H₂ de a) γ -Al₂O₃ pura, b) Fe/Al₂O₃ 0.5%, c) Pt/Al₂O₃ 0.5%, d) Pt-Fe/Al₂O₃ 0.5-0.15%, e) Pt-Fe/Al₂O₃ 0.5-0.5% y f) Pt-Fe/Al₂O₃ 0.5-0.8%.

6.1.1.5. Microscopia Electrónica de Barrido y Microanálisis de Rayos X (SEM-EDS).

La Figura 6.5 se presentan las micrografía electrónicas de barrido a diferentes magnificaciones de las muestras de γ -Al₂O₃ sin impregnar (Figura 6.5a, c y e) y el catalizador de Pt-Fe/Al₂O₃ 0.5%-0.5% antes del tratamiento de reducción (Figura 6.5b, d y f). En la imagen de SEM de la γ -Al₂O₃ sin impregnar se observan partículas aglomeradas de forma semiesférica. Después de la impregnación con los metales, los aglomerados pierden la morfología semiesférica y toman una morfología irregular. Además, las imágenes d) y f) revelan la existencia de

partículas que dispersan en la superficie de alúmina. Varias de estas partículas se tienen tamaños de 300 a 600 nm, mientras que las más pequeñas son nanopartículas de ~30 nm.

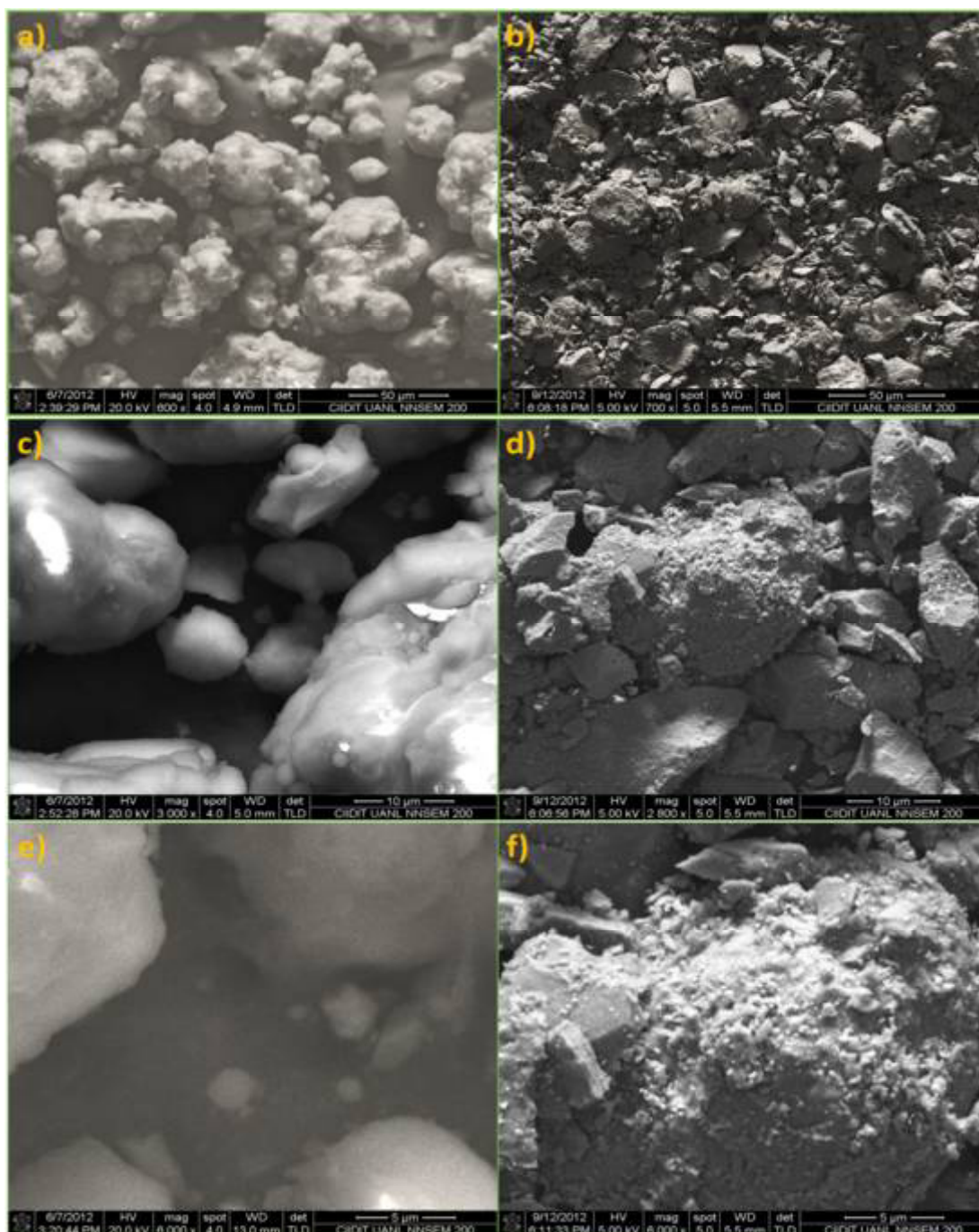


Figura 6. 5. Micrografías de SEM de a) γ - Al_2O_3 sin impregnar y b) nano partículas de especies de Pt-Fe sobre Al_2O_3 0.5-0.5%.

6.1.1.6. Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HRTEM).

La Figura 6.6a) muestra una imagen de microscopía electrónica de transmisión de barrido (STEM) de un grano individual de alúmina con nanopartículas depositadas sobre su superficie. Se observan más nanopartículas individuales que agregados. Algunas nanopartículas tienen caras planas formando prismas tetragonales casi perfectos de 10 a 50 nm de tamaño. Las otras nanopartículas tienen una forma elipsoidal con contornos levemente deformados y suavizados. Estos tipos de nanopartículas varían en tamaño de 5 nm para las individuales a 50 nm para los aglomerados. En la Figura 6.7 se expone el histograma de distribución de tamaño de partícula de la micrografía 6.6a). El mayor porcentaje de tamaño de partícula es de 5 nm con 26% y el promedio de tamaño de partícula es de 16.3 nm \pm 2.6 nm.

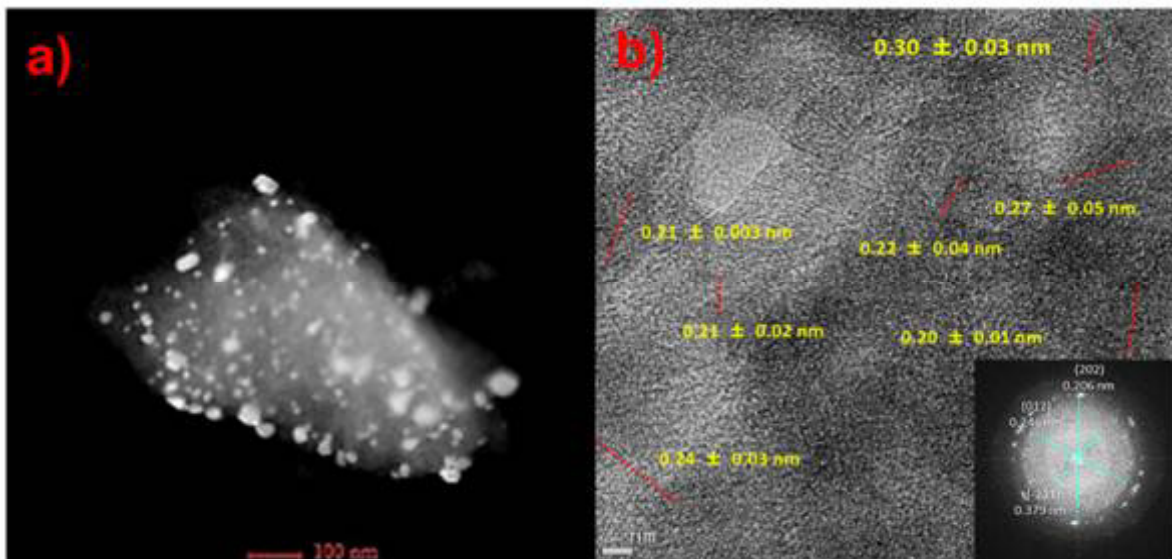


Figura 6. 6. a) Imagen de STEM de un grano de Al_2O_3 con nanopartículas de óxido de Pt-Fe, b) imagen de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) y su micrografía de transformada de Fourier.

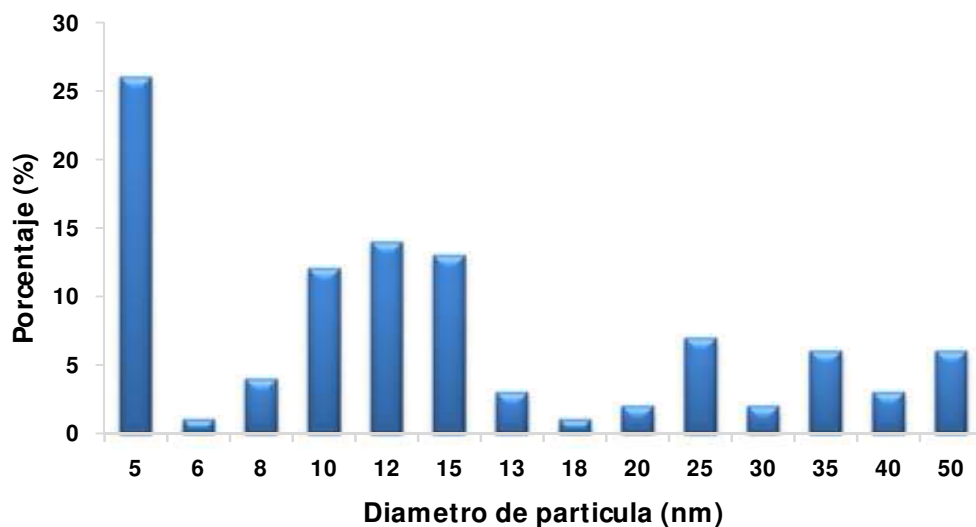


Figura 6. 7. Histograma de distribución de tamaño de partícula del catalizador bimetalico Pt-Fe/Al₂O₃.

Figura 6.6b) proporciona una imagen de alta resolución TEM (HRTEM) y su transformada de Fourier (FTM), insertada. En las micrografías, se identificaron las distancias interplanares (IDs), y se reportó el promedio. Las estructuras fueron identificadas mediante las fichas del Comité Conjunto de estándares en difracción de polvo (JCPDS, por sus siglas en inglés). La ID de 0.30 ± 0.03 nm se correlaciona con el plano (220) de la fase de magnetita (Fe₃O₄), de acuerdo con JCPDS 82-1533, o el plano (220) de la fase de maghemita (γ -Fe₂O₃), de acuerdo con JCPDS 24-0081. La ID de 0.27 ± 0.05 nm se correlaciona con el plano (221) de la fase de magnetita (JCPDS 24 a 0081) o el plano (104) de la fase de hematita (α -Fe₂O₃), de acuerdo con JCPDS 86-0550; la ID nm 0.22 ± 0.04 se correlaciona con el plano (113) de la fase de hematita. Las dos ID en 0.21 ± 0.03 nm y 0.21 ± 0.02 nm se correlacionan con el plano (110) de los PtO (JCPDS 01-085-0714), la ID de 0.24 ± 0.03 nm corresponde al plano (012) de las especies Pt₆O₈ (JCPDS 96-100-

8966) y la ID nm 0.20 ± 0.01 se correlaciona con la plano (202) de la fase de hematita. Estos resultados indican que existen diferentes especies de platino y de hierro están íntimamente conectados en el soporte de alúmina. Los resultados de HRTEM coinciden con los resultados de TPR, en que están presentes diferentes especies de Pt y Fe con diferentes formas, tamaños y estructuras sobre la superficie del catalizador.

6.1.2. Pruebas de actividad y selectividad catalítica en la reacción de hidrogenación de 2-metilfurano.

Las pruebas de actividad catalítica de la reacción de hidrogenación del 2-metilfurano se llevaron a cabo con los catalizadores de monometálicos y bimetálicos de Pt y Fe con contenido de 0.5% en peso del metal. Se seleccionaron estos catalizadores debido a que los resultados de TPR y TEM indican que el catalizador bimetálico en relación 1:1 muestra una nueva composición de la superficie del catalizador, los cuales son posibles sitios activos. Los productos obtenidos y las abreviaturas utilizadas son MTHF: 2-metiltetrahidrofurano, 2POL: 2-pentanol, 1POL: 1-pentanol, 2PNA: 2-pentanona, PNAL: pentanal, PTNO: penteno, 1BOL: 1-butanol y 2BNA: 2-butanona. Sin embargo, los productos de interés son el 2POL y el 1POL, los cuales son alternativas como uso de biocombustibles.

La conversión, el rendimiento y la selectividad se calcularon de acuerdo a las siguientes ecuaciones:

$$\% \text{ Conversión} = \frac{n_{MF_0} - n_{MF_f}}{n_{MF_0}} \times 100 \quad 6.4$$

$$\% \text{ Rendimiento} = \frac{n_p}{n_{MF_0}} \times 100 \quad 6.5$$









$$\% \text{ Selectividad} = \frac{n_p}{n_{MF_c}} \times 100 \quad 6.6$$

Donde n_{MF_0} son los moles de 2-metilfurano iniciales, n_{MF_f} son los moles de 2-metilfurano no consumidos, n_p son los moles de producto y n_{MF_c} son los moles de 2-metilfurano consumidos [7,29].

En la Tabla 6.2 se muestran los resultados obtenidos de las pruebas de actividad catalítica a diferentes temperaturas 100, 150 y 200°C. El catalizador impregnado con Fe no mostró actividad catalítica a ninguna temperatura. El catalizador monometálico de Pt mostró muy poca actividad, a 100 y 150°C la actividad fue menor a 1% de conversión. Pero a 200°C el catalizador de Pt tuvo una conversión de 18.65%. El catalizador bimetalico Pt-Fe, al igual que el catalizador de Pt, mostró solo actividad catalítica a 200°C, obteniendo una conversión de 8.64% menor que la del catalizador de Pt. En la Figura 6.8 se

presentan gráficamente los resultados obtenidos en la conversión catalítica del 2-metilfurano.

Tabla 6. 2. Actividad catalítica y rendimiento de la reacción de hidrogenación de 2-metilfurano a 100, 150 y 200°C con los catalizadores de Pt, Fe y Pt-Fe con 0.5% de cada metal soportados en alúmina.

Catalizador	T. R. (°C)	Conv. (%)	Rendimiento (%)								
											NI
Pt/ Al ₂ O ₃	100	0.71	0.0	0.58	0.0	0.12	0.0	0.0	0.0	0.10	
Pt/ Al ₂ O ₃	150	0.73	0.0	0.41	0.0	0.27	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Pt/ Al ₂ O ₃	200	18.65	0.0	0.12	0.0	1.18	0.0	16.65	00	0.0	0.69
Fe/ Al ₂ O ₃	100	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Fe/ Al ₂ O ₃	150	00	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Fe/ Al ₂ O ₃	200	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	00	0.0	0.0
Pt-Fe/ Al ₂ O ₃	100	0.0	0.0	0.0	0.0	0.00	0.0	0.0	0.0	0.00	0.0
Pt-Fe/ Al ₂ O ₃	150	0.58	0.0	0.01	0.0	0.11	0.0	0.46	0.0	0.0	0.0
Pt-Fe/ Al ₂ O ₃	200	8.64	0.0	0.0	0.0	0.47	0.0	8.17	0.0	0.0	0.0

MTHF: 2-metiltetrahidrofurano, 2POL:2-pentanol, 1POL: 1-pentanol, 2PNA: 2-pentanona, PNAL: pentanal, PTNO: 1-penteno, 1BOL: 1-butanol, 2BNA:2-butanona, NI: No identificado.

* W_{cat}: 150 mg.

Se determinó la selectividad para cada uno de los productos obtenidos con los catalizadores de Pt/Al₂O₃ y Pt-Fe/Al₂O₃, que fueron los que mostraron actividad. Los gráficos de la Figura 6.9 muestran la selectividad en función de la temperatura de reacción, los productos que dieron mayor conversión fueron 2POL, 1POL, 2PNA y PTNO. En el catalizador monometálico de Pt/Al₂O₃, la mayor selectividad a 200°C

de reacción fue para el PTNO con 88.96%, la selectividad en los demás productos disminuyó al incrementar la temperatura de reacción.

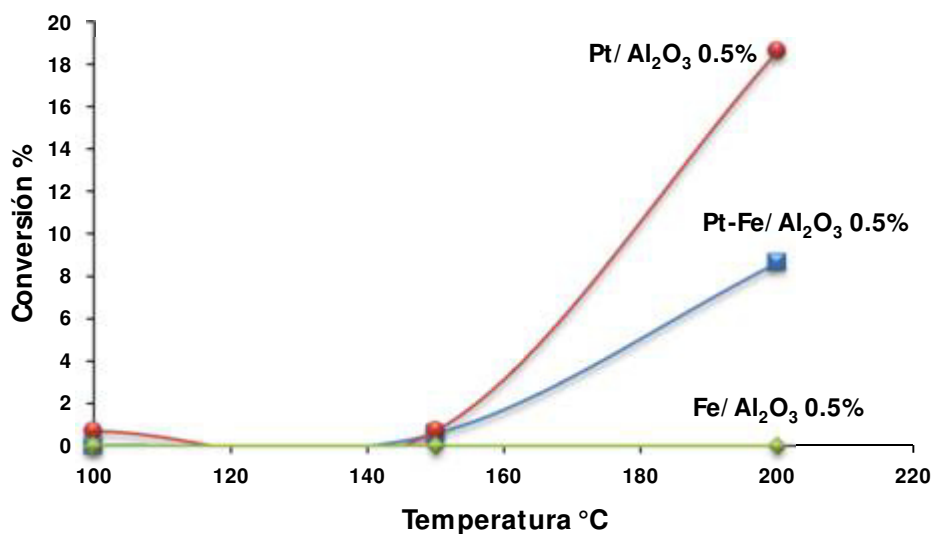


Figura 6. 8. Conversión catalítica de 2-metilfurano con los catalizadores de Pt/Al₂O₃ 0.5%, Fe/Al₂O₃ 0.5% y Pt-Fe/Al₂O₃ 0.5-0.5% a 100, 150 y 200°C de reacción.

Para el catalizador bimetálico Pt-Fe/Al₂O₃ (Figura 6.9b) la 2PNA obtuvo la mayor selectividad con 83.89% a 100°C de reacción, pero desafortunadamente disminuye al incrementar la temperatura de reacción a 200°C. La selectividad del PTNO se incrementa a 52.22% al aumentar la temperatura de reacción a 150°C y disminuye ligeramente a 48.31% cuando alcanza la temperatura de 200°C. El 1PNOL y 2PNOL mostraron poca selectividad al incrementar la temperatura de reacción.

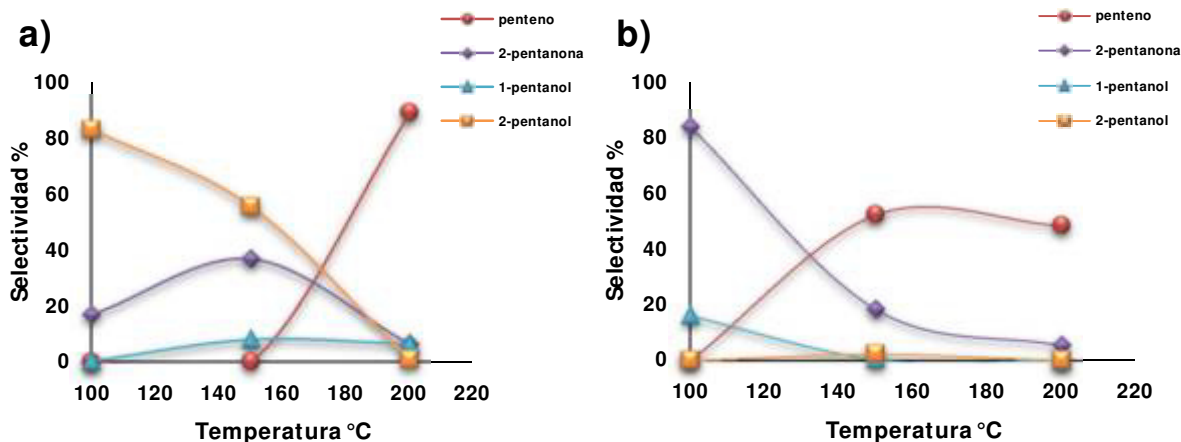


Figura 6. 9. Selectividad de productos de la reacción de hidrogenación del 2-metilfurano a 100, 150 y 200°C, a) Pt/Al₂O₃ 0.5% y b) Pt-Fe/Al₂O₃.

Es bien sabido que la actividad y selectividad en los procesos de hidrogenación depende de varios factores, tales como la estructura del sustrato que se hidrogena, así como de la geometría y propiedades electrónicas de metal activo [24,47]. La molécula de 2-metilfurano, de acuerdo con su estructura, se puede adsorber sobre la superficie del catalizador de dos formas; 1) de forma plana a través de los grupos C=C del anillo furánico, o 2) de forma vertical a través del oxígeno del grupo C-O-C del anillo furánico [30]. Delbecq y Sautet, en 1995, sugirieron que la competitividad de adsorción se debe a la expansión radial del orbital *d* del metal activo [89]. De acuerdo con Vetere, *et al.*, el Pt cuenta con esta propiedad mostrando repulsión a los grupos C=C del anillo furánico, es decir, la molécula de 2-metilfurano se adsorbe de forma vertical por la interacción que existe del Pt con el oxígeno del anillo y a la repulsión que existe con el resto de la molécula [30]. De acuerdo los resultados de DTA y TPR, el catalizador Pt/Al₂O₃ 0.5% tiene en la superficie partículas de especies de Pt que se transforman a Pt⁰

después del pretratamiento de reducción y antes de la reacción, lo cual indica que las partículas impregnadas de Pt manifiestan repulsión a los grupos C=C. En el catalizador Pt-Fe/Al₂O₃ 0.5%-0.5%, de acuerdo con TPR, en la superficie se forman aleaciones de Pt-Fe que proporcionan características diferentes al catalizador, sin embargo, estas no fueron suficientes para aumentar la actividad ni la selectividad a la formación del pentanol.

En la Figura 6.10 se encuentran los posibles mecanismos de reacción sobre los catalizadores de Pt y Pt-Fe. Anteriormente, en la Figura 6.9 se puede apreciar que en el catalizador monometálico de Pt que a 100°C de reacción tiene más selectividad por el 2-pentanol, por lo tanto, el mecanismo de 6.10b) describe el proceso que ocurre, principalmente, a esta temperatura. El Pt muestra una interacción fuerte con el oxígeno de la molécula que le da oportunidad a ser atacado por ion de H⁻ formando así el alcohol correspondiente. Sin embargo, al aumentar la temperatura de reacción existe la energía suficiente para romper el enlace C-O, permitiendo la formación de agua y 1-penteno, como se muestra en el mecanismo 6.10c) [90]. Para el catalizador bimetálico de Pt-Fe a 100°C de reacción hay más selectividad hacia la formación de la 2-pentanona y al incrementar la temperatura de reacción la selectividad cambia a 1-penteno. De acuerdo con los resultados de la caracterización, existe una fuerte interacción entre Pt y el Fe que hace que cambie las características de la superficie del catalizador formando un nuevo sitio activo que provoca la ruptura del anillo. Pero la interacción que existe entre el catalizador y el O de la molécula no es tan fuerte, por lo cual no da tiempo a la formación del grupo OH [90]. Peter Claus en 1998 reportó que el Fe transfiere

un electrón al Pt cuando están en aleación sobre un soporte, lo cual forma un sitio de adsorción de Lewis para el átomo de O [45]. Como se mencionó anteriormente en los resultados de TPR, en el catalizador Pt-Fe/Al₂O₃ 0.5%-0.5% que es el que se utilizó para la reacción de hidrogenación, las especies de Fe₂O₃ interactúan con las especies de platino y que en el proceso de reducción pueden formar una aleación cambiando las características de la superficie y formando nuevos sitios activos. Estos pudieran ser sitios de adsorción de Lewis para el átomo de O, como indicó Claus. Por esta razón se presenta diferente selectividad en el catalizador bimetalico en comparación del catalizador monometálico de Pt [45,91].

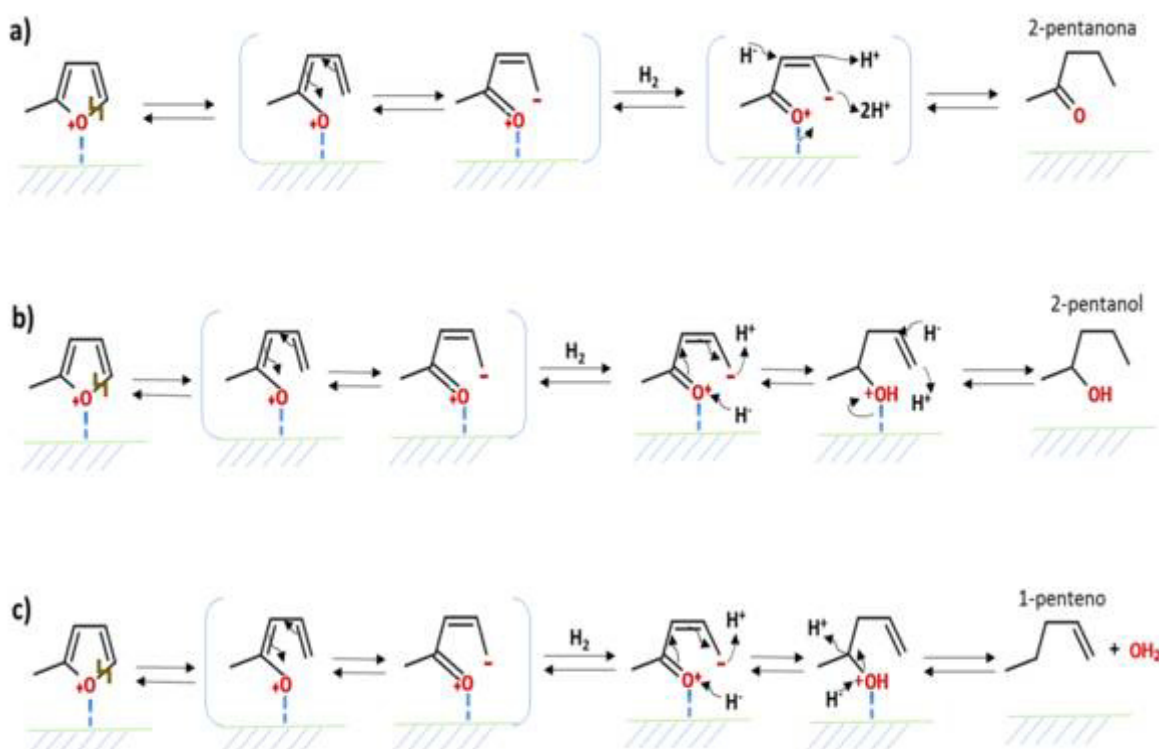


Figura 6. 10. Mecanismos de la reacción de hidrogenación del 2-metilfurano en los catalizadores de Pt/Al₂O₃ y Pt-Fe/Al₂O₃; a) selectividad a 2-pentanona, b) selectividad a 2-pentanol y c) selectividad a 1-penteno [90].

6.1.3. Desorción del furfural.

6.1.3.1. Desorción con la técnica de TGA/DTA.

El estudio de la desorción del furfural es de gran importancia debido a que proporciona información sobre la adsorción de la molécula sobre la superficie del catalizador y su estabilidad en la superficie, por lo cual da una idea de las posibles rutas de reacción que pueden ocurrir, es decir, el tipo de adsorción es responsable de la selectividad. El furfural es una molécula con dos grupos funcionales, lo cual existen diferentes formas de adsorción dependiendo del metal o metales impregnados en el catalizador. También, el estudio de desorción a diferentes temperaturas permite conocer la estabilidad térmica del furfural para su posible aplicación en reacciones futuras sobre los catalizadores de este estudio.

La Figura 6.11a) muestra los datos termogravimétricos obtenidos durante la desorción de furfural. Los resultados muestran que la alúmina pura tiene una desorción del furfural más alta que la de alúmina dopada. Todos los catalizadores (con y sin impregnación de furfural) se analizaron por TGA. En el análisis térmico diferencial (Figura 6.11b)), se observa un cambio endotérmico ligero por debajo de 100°C. Sin embargo, esta señal no representa un evento químico considerable porque los procesos químicos, por lo general, se llevan a temperaturas más altas. En la Tabla 6.3 se enlistan las etapas de los datos termogravimétricos con el porcentaje de pérdida de peso. En la primera etapa, las muestras de alúmina pura

y Fe/Al₂O₃ 0.5% presentan una pérdida de peso mayor al 10%. La muestra de Pt/Al₂O₃ 0.5% presenta un 6.7% de pérdida de peso, mientras que la muestra de Pt-Fe/Al₂O₃ 0.5%-05% pierde sólo el 5%. Durante la segunda etapa, todas las muestras pierden más del 11%, en excepción de la muestra de Pt-Fe/Al₂O₃ 0.5%-05% que pierde sólo el 10.8%. Algunos investigadores han llevado a cabo la desorción furfural en diferentes materiales: Zhang, *et al.*, estudiaron la desorción de furfural en catalizadores de Pd/Al₂O₃ dopado con K, incrementando la temperatura hasta 600°C. Observaron que la desorción del furfural se lleva a cabo a 67°C [13]; Vorotnikov, *et al.*, informaron que la desorción molecular del furfural en Pd (1 1 1) comienza alrededor de -13°C y termina a 187°C después de alcanzar un máximo de ~92°C, los datos fueron obtenidos utilizando desorción a temperatura programada (TPD, por sus siglas en inglés). La amplitud del pico de desorción indicó que existen diferentes estados o formas de adsorción del furfural, generando diferentes reacciones de descomposición molecular después de incrementar la exposición [92]. Pang, *et al.*, encontraron que la desorción molecular del furfural se produce a ~102°C [12]. Durante las pruebas TGA, los óxidos de hierro y platino en el catalizador bimetalico presentaron una resistencia más alta de adsorción furfural debido a que liberan aproximadamente el 13.7% del furfural a 495°C, mientras que otras muestras liberaron más de 14.7%. Los resultados DTA no indican que exista algún evento químico durante el proceso de desorción, es decir no se presenta ningún evento exotérmico o endotérmico; lo que revela que los estados de adsorción del furfural son productos intermediarios estables que impiden la descomposición.

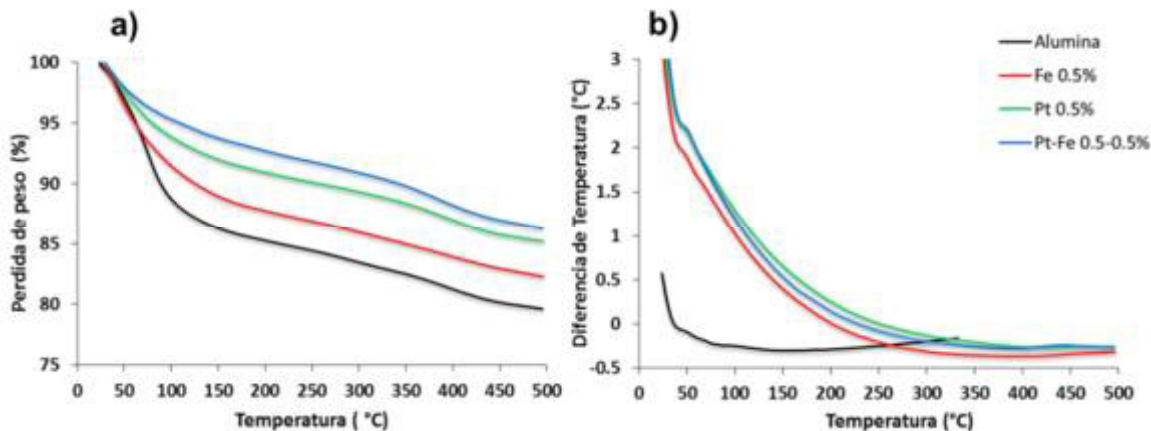


Figura 6. 11. a) Análisis termogravimétrico (TGA) y b) DTA de furfural en diferentes sustratos: alúmina, Fe/Al₂O₃ 0.5%, Pt/Al₂O₃ 0.5% y Pt-Fe/Al₂O₃ 0.5%-0.5%.

Para realizar el análisis de desorción de furfural y conocer su estabilidad térmica, se utilizó la ecuación 6.4 que es un modelo cinético de desorción de una molécula orgánica:

$$d\alpha/dt = k(T)f(\alpha) \quad 6.7$$

donde $\alpha = (w_t - w_i) / (w_0 - w_i)$, w_t es la masa a tiempo t ; w_0 es la masa inicial y w_i es la masa a la última temperatura de la prueba, a 500°C. La constante cinética sigue la ecuación de Arrhenius:

$$k(T) = k_0 \exp(-E_a/RT) \quad 6.8$$

donde k_0 es el factor pre-exponencial; R es la constante de los gases; T es la temperatura y E_a es la energía de activación aparente. La función de $f(\alpha)$ se puede expresar como sigue:

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n \alpha^m [\ln(1 - \alpha)]^p \quad 6.9$$

donde los valores exponenciales de m y p son considerados igual a cero, de acuerdo con otros estudios de degradación-desorción de muestras orgánicas [93] y

n es el orden de reacción. Suponiendo que las reacciones que participan durante el proceso de desorción son de primer orden, la ecuación 6.4 puede escribirse como sigue:

$$d\alpha/dt = k_0 \exp(-E_a/RT) (1 - \alpha) \quad 6.10$$

Usando la siguiente expresión de velocidad de calentamiento:

$$N = dT/dt \quad 6.11$$

La ecuación puede resolverse en el diferencial de la ecuación 6.7:

$$\ln[-\ln(1 - \alpha)] = \ln k_0 - (E_a/RT) \quad 6.12$$

Este método se conoce como el método de Broido [94].

Tabla 6. 3. Datos termogravimétricos recolectados a 10°C/min en atmósfera de N₂ (15 mL/min) y la energía de activación de acuerdo con la ecuación 6.12.

Muestra	Etapas	Rango de Temperatura (° C)	Pérdida de peso (%) *	Energía de activación (E _a , kJ/mol)	k ₀ (s ⁻¹)
Alúmina	1 ^{er}	26-113	13.0	39.10	2.74E+05
	2 ^{da}	113-376	18.0	6.11	6.14E+00
	3 ^{ra}	376-495	20.3	34.30	1.11E+03
Fe/Al ₂ O ₃ 0.5%	1 ^{er}	26-121	10.0	21.90	7.69E+02
	2 ^{da}	121-372	15.5	7.06	7.07E+00
	3 ^{ra}	372-496	17.7	31.87	5.77E+00
Pt/Al ₂ O ₃ 0.5%	1 ^{er}	27-113	6.7	24.72	2.92E+05
	2 ^{da}	113-365	12.0	7.28	6.02E+00
	3 ^{ra}	365-496	14.8	36.65	1.58E+03
Pt-Fe/Al ₂ O ₃ 0.5-0.5%	1 ^{er}	29-114	5.0	17.00	1.20E+01
	2 ^{da}	114-370	10.8	5.63	3.57E-01
	3 ^{ra}	370-495	13.7	8.20	5.43E-01

* = Acumulado

Figura 6.12 muestra los datos experimentales de TGA tratados utilizando la Ecuación 6.12, y los valores de energía de activación para cada etapa se presentan en la Tabla 6.3. Las bajas energías de activación (menos de $10 \text{ kcal/mol} \approx 41.84 \text{ kJ/mol}$) indican que un mecanismo de transporte es más probable que el mecanismo totalmente reactivo [94]. La primera etapa de la alúmina pura tiene una energía de activación de 39.10 kJ/mol . Este valor disminuye cuando el platino o el hierro se incorporan en la alúmina, con valores menores de más del 50%. Para la segunda etapa, las energías de activación para todas las muestras están por debajo de 8 kJ/mol , lo que indica que el mecanismo es enteramente físico. Durante la tercera etapa, la energía de activación de cada muestra excede 30 kJ/mol , excepto para la muestra de óxido bimetalico (8.20 kJ/mol). Las energías de activación cerca de 40 kJ/mol sugieren un mecanismo que implica la ruptura de enlaces químicos, pero todavía están muy por debajo de los valores necesarios para la degradación de la pirólisis [94]. La muestra que contiene platino y óxidos de hierro muestran una desorción de tipo física a lo largo de todo el rango de temperatura. Desde la segunda etapa a la tercera, el catalizador bimetalico muestra un ligero aumento (3%) en la constante k_0 , lo que indica que hay diferentes interacciones entre la molécula y el soporte en cada etapa [92]. Durante la segunda etapa, la liberación del furfural es lenta y la k_0 es pequeña lo que revela una interacción más estable.

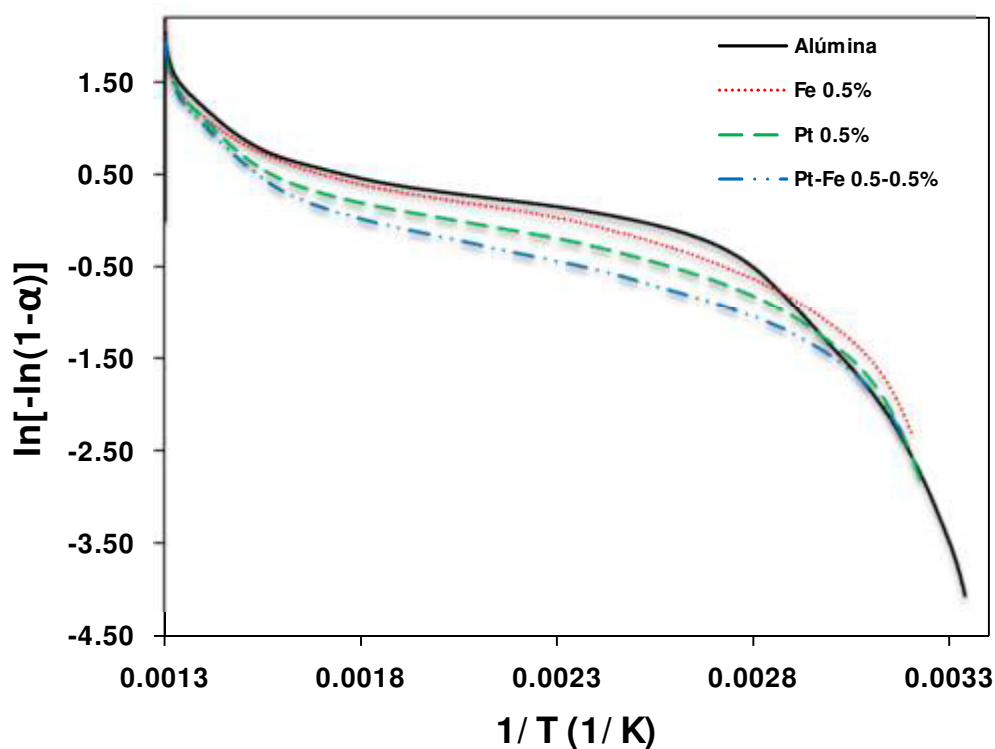


Figura 6. 12. Ajuste del modelo cinético según la ecuación 6.12 de las muestras de alúmina, Fe/Al₂O₃ 0.5%, Pt/Al₂O₃ 0.5% y Pt-Fe/Al₂O₃ 0.5%-0.5%.

6.1.3.2. Espectro de FTIR de la desorción del furfural en Pt-Fe/Al₂O₃ 0.5%-0.5%.

Debido a que en la muestra bimetalica el furfural es más estable durante la desorción, se estudiaron los espectros de FT-IR a diferentes temperaturas durante la desorción furfural. Furfural contiene dos átomos de O, uno en el grupo carbonilo y otro en el anillo aromático. Estos dos átomos son los posibles puntos de adsorción del furfural, y están a 2.809 Å de cada uno. A nivel molecular, las configuraciones de adsorción de furfural en las superficies se pueden dividir en tres tipos: (a) de adsorción del anillo, en donde la molécula de furfural es aproximadamente paralela a la superficie; (b) adsorción del carbonilo, en el que el

enlace C=O está implicado en la interacción con la superficie y (c) adsorción perpendicular, en donde la molécula de furfural es aproximadamente perpendicular al plano de la superficie cristalina [95]. La fuerte interacción del átomo de O en el grupo carbonilo del furfural y de otros aldehídos en diferentes superficies ya han sido estudiado por otros autores, así como también las señales en el espectro de FT-IR que muestran interacciones débiles de energía, generalmente entre 1300 a 2100 cm^{-1} . Los aldehídos tienden a formar intermediarios en la superficie donde sólo el O del carbonilo puede ser adsorbido en un átomo de metal (es decir, $\eta^1(\text{O})$) o ambos C y O interactuar con la superficie (es decir, $\eta^2(\text{C},\text{O})$). Por ejemplo, se ha reportado que sobre superficies limpias de Pd se prefiere el estado $\eta^2(\text{C},\text{O})$, pero en superficies donde está presente el oxígeno se prefiere el estado $\eta^1(\text{O})$ [96,97]. Por lo tanto, la adsorción de $\eta^1(\text{O})$ puede ser más probable en nuestras muestras, debido a que los metales están en forma oxidada. La Figura 6.13 muestra los espectros FT-IR de desorción de furfural a diferentes temperaturas de la muestra de Pt-Fe/ Al_2O_3 0.5%-0.5%. La banda a 1635 cm^{-1} en la muestra de catalizador puro se asocia con los grupos OH del soporte de la γ -alúmina, pero esta banda se ensancha, formando un pico a 1602 cm^{-1} con un hombro a 1569 cm^{-1} de 25 a 200°C. Estas bandas se atribuyen al furfural quimisorbido, mientras que la banda a 1732 cm^{-1} se asocia con el furfural fisisorbido [13] que casi desaparece a 300 °C, aparece de nuevo a 350°C y tiende a desaparecer de nuevo a 450°C. Las bandas a 1486 y 1438 cm^{-1} que desaparecen a 300°C están asociados con las vibraciones del doble enlace del anillo furano. La banda a 1371 cm^{-1} entre 25 y 250°C puede estar relacionada con las especies oxidadas $\eta^2(\text{C},\text{O})$ ($\nu(\text{OCO})$) [98], esto sugiere interacción con el oxígeno de una especie de óxido en el catalizador. Además de

una fuerte interacción existente entre las especies metálicas, de acuerdo con los resultados de TPR y TEM. Esta interacción garantiza una discusión sobre el tipo de la acidez presente en el catalizador debido a que el oxígeno del carbonilo de furfural es una base de Lewis y por lo tanto es capaz de compartir un par de electrones; en consecuencia, también deben existir sitios ácidos de Lewis en el catalizador para que se forme este vínculo.

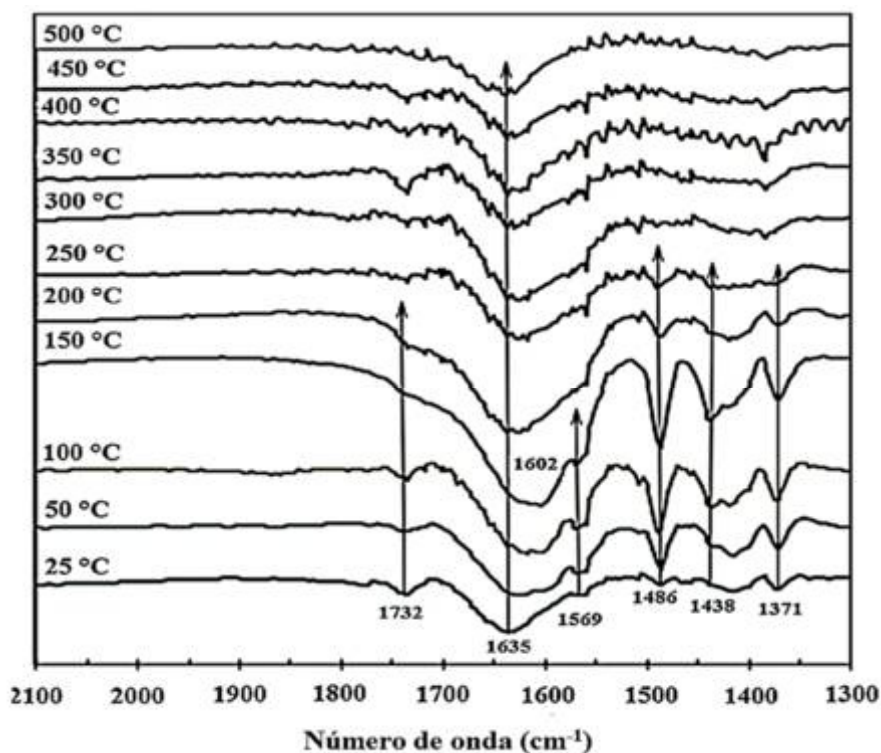


Figura 6. 13. Espectro de FTIR de la desorción de furfural a diferentes temperaturas en la muestra de Pt-Fe/Al₂O₃ 0.5%-0.5%.

De acuerdo con los datos DTA/TGA, el líquido impregnado de furfural desaparece casi completamente a 200°C. Sin embargo, en los espectros de IR algunas bandas permanecen en el intervalo de 300 a 450°C. No se observó la

aparición de alguna banda entre $1960\text{-}2200\text{ cm}^{-1}$ que indique la adsorción de CO a partir de la descarboxilación térmica del furfural [13], revelando favorablemente la estabilidad de furfural en la muestra bimetálica.

6.2. Catalizadores base Pd, Fe y Pd-Fe sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

6.2.1. Caracterización.

6.2.1.1. Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (IR).

Los espectros de FTIR para la alúmina sin impregnar y de los catalizadores monometálicos y bimetálicos de Pd y Fe sobre alúmina se muestran en la Figura 6.14. La banda característica de las vibraciones de estiramiento de O-H presentes en la alúmina se encuentra aproximadamente en 3475 cm^{-1} , la cual se muestra para todos los catalizadores y para la alúmina pura. De igual manera la banda 1637 cm^{-1} se presenta en todas las muestras, esta banda es atribuida a las vibraciones de $\delta\text{-OH}$ adsorbida [71,99]. Las bandas observadas a 1396 y 1110 cm^{-1} en alúmina sin dopar se atribuye a las vibraciones de CO_3^{2-} que se adsorben en la superficie de la alúmina [71]. Estas bandas no aparecen en los catalizadores después de la impregnación con Fe y Pd, probablemente, las especies metálicas bloquean

algunos sitios de la alúmina e impiden la interacción con el aire. Las bandas de absorción de las vibraciones de los tetraedros AlO_4 y los octaedros AlO_6 de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ pura aparecen a 816 y 619 cm^{-1} [74,75], respectivamente. Las bandas características de la vibración de Pd-O y Fe-O se pueden encontrar a $442\text{-}475$, $569\text{-}585$ y $685\text{-}690\text{ cm}^{-1}$ [71,100], las cuales se traslapan con las bandas de la alúmina. Aunque no se identifican con exactitud las bandas características de las vibraciones de Pd-O y Fe-O, se puede ver una deformación de las bandas de los tetraedros y octaedros de la alúmina después de la impregnación con los metales. Posiblemente, las especies metálicas presentes bloqueen estos sitios.

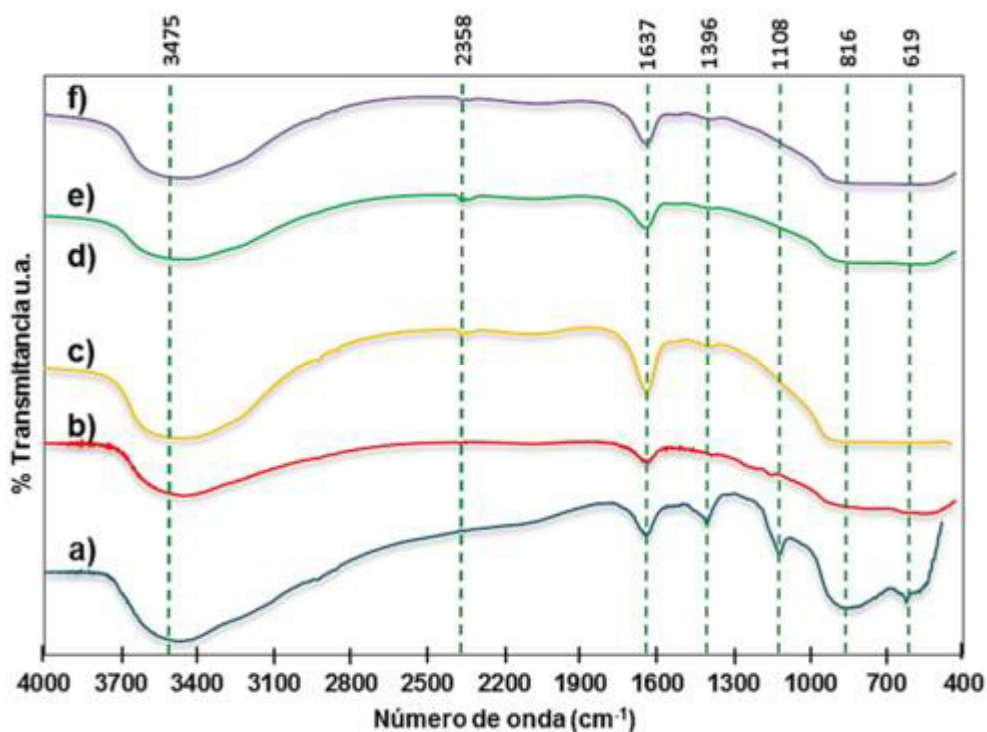


Figura 6. 14. Espectros de FTIR de a) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ pura, b) $\text{Fe/Al}_2\text{O}_3$ 0.5%, c) $\text{Pd/Al}_2\text{O}_3$ 0.5%, d) $\text{Pd-Fe/Al}_2\text{O}_3$ 0.5-0.15%, e) $\text{Pd-Fe/Al}_2\text{O}_3$ 0.5-0.5% y f) $\text{Pd-Fe/Al}_2\text{O}_3$ 0.5-0.8%.

6.2.1.2. Análisis Termogravimétrico y Análisis Térmico Diferencial (DTA/TGA).

Los análisis térmicos diferencial y termogravimétrico de los catalizadores de $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Pd-Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ se muestran en la Figura 6.15. En los tres catalizadores, se encontró una pérdida de peso inicial con un máximo cerca de los 150°C que corresponde al agua fisisorbida [101], con un 29% de pérdida de peso para los catalizadores monometálicos (Fe y Pd) y con un 8% de pérdida de peso para el catalizador bimetalico. Este proceso se observa en el DTA con el pico alrededor de los 80°C para los tres catalizadores. En la Figura 6.15a) se muestra el termograma del catalizador monometálico de Fe, y en el DTA se observa un pico endotérmico a 240°C , con una pérdida de peso de 5.11%. Algunos autores atribuyen la descomposición de iones nitratos en rangos de 200 a 330°C [102,103]. También, se ha reportado que la descomposición de la especie $\gamma\text{-FeOOH}$ seguida con la formación de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, a este mismo rango de temperatura [64]. De acuerdo a la síntesis del catalizador, antes de calcinar se pueden encontrar en la superficie del soporte especies de nitratos como también hidróxidos de Fe, ya que el Fe se oxida fácilmente. Por lo tanto, el proceso endotérmico a 240°C se atribuye a descomposición de los iones nitratos absorbidos en la alúmina y a la descomposición de hidróxidos de Fe (posiblemtente $\gamma\text{-FeOOH}$), seguido de la formación de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. En 464°C se encuentra un pico exotérmico con pérdida de peso de 0.89% que se puede atribuir a la conversión de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [64,65].

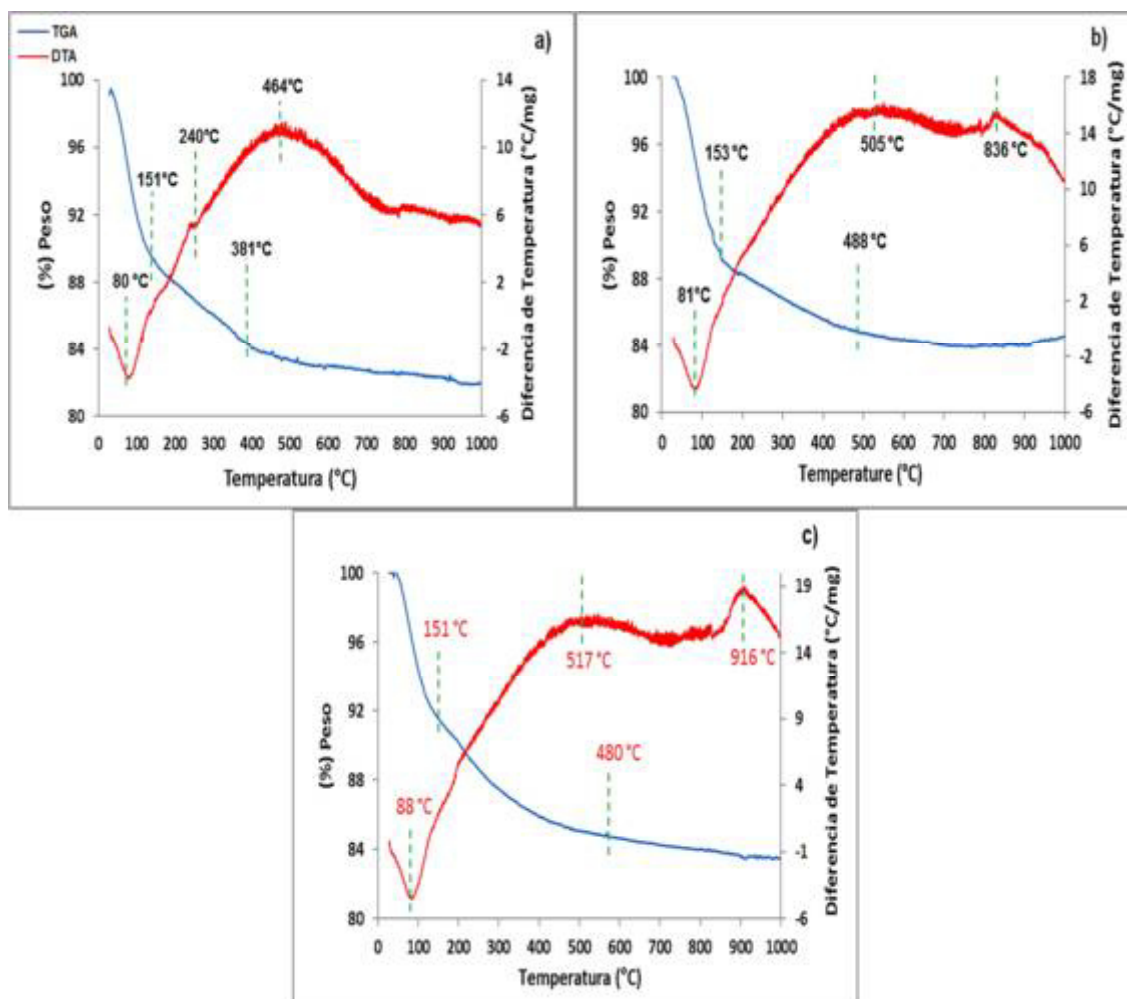


Figura 6. 15. Análisis termogravimétrico DTA y TGA de a) Fe/Al₂O₃ 0.5%, b) Pd/Al₂O₃ 0.5% y Pd-Fe/Al₂O₃ 0.5%-0.5%.

Los catalizadores de Pd y Pd-Fe mostraron un comportamiento parecido en los análisis térmicos. Sin embargo, la descomposición de los iones nitratos no se aprecia en DTA para estos catalizadores. Por el contrario, se observa dos picos exotérmicos en 505 y 836°C para el Pd con una pérdida de peso de 4 y 1%, respectivamente. Para el bimetalico Pd-Fe se presentan dos picos a 517 y 916°C con una pérdida de peso de 7 y 1.5%, estos procesos son debido a la formación de PdO y descomposición de PdO a Pd elemental [104,105]. Por lo tanto, como el

objetivo en la síntesis de catalizador bimetalico es formar una aleación entre el Pd y Fe para cambiar las propiedades del catalizador, la alumina impregnada con los metales se llevó a calcinación a 620°C, en presencia de aire. De manera que permita la formación de PdO y no llegue al estado elemental, sino que se reduzca simultáneamente junto con las especies de Fe en el proceso de reducción.

6.2.1.3. Reducción a Temperatura Programada.

Los perfiles de TPR de la alúmina pura, del Fe/Al₂O₃ 0.5%, Pd/Al₂O₃ 0.5% y Pd-Fe/Al₂O₃ 0.5%-0.5% se muestran en la Figura 6.16. En la Figura 6.16a) se presenta el perfil de la γ-Al₂O₃ pura la cual no presenta ningún pico de reducción. El catalizador impregnado con Fe a 0.5% se encuentra en la Figura 6.16b), presenta dos picos de reducción, los cuales son característicos de la reducción de Fe₂O₃ a Fe₃O₄ y Fe₂O₃ a FeO + Fe [77-79], como se explicó en la páginas 49 y 50 para la Figura 6.4. El catalizador de Pd/Al₂O₃ 0.5% (Figura 6.16c) muestra un pico negativo a 29°C y dos picos a 220 y 370°C. El perfil negativo es atribuido al incremento de hidrogeno debido a la descomposición de a fase β-PdH formado por especies de Pd⁰ en el volumen del soporte (bulk), a través de la difusión H₂ en los cristalitas Pd y que son fácilmente reducidos a Pd⁰ [106,107]. El segundo pico corresponde a la reducción de especies de PdO a Pd⁰ que se encuentran dispersadas sobre el soporte y el tercer pico indica la reducción de especies de PdO que están fuertemente unidos al soporte. Sin embargo, otros autores reportan reducciones de PdO a más bajas temperaturas a 100 y 150°C, el de 100°C indica la reducción de

PdO a Pd₂O y el de 150°C indica la reducción Pd₂O a Pd⁰ [44]. También, Artiaga *et al.*, reportaron que una alta temperatura de reducción (>200°C) está asociada con la reducción de pequeñas partículas de PdO que se encuentran fuertemente interactuando con el soporte y que una amplia distribución de tamaño de partícula está relacionada por la gran amplitud pico [108]. Zhen, *et al.*, indicaron que un tamaño de partícula pequeño es susceptible a la fuerte interacción metal soporte debido al efecto tamaño intrínseco, mientras que las partículas grandes de Pd conducen fácilmente a la formación de β-PdH [109]. Por lo tanto, en el catalizador monometálico de Pd/Al₂O₃ se encuentran mayoritariamente especies de PdO y no de Pd₂O, las cuales tienen diferentes tamaños de partícula, las grandes forman la especie β-PdH y las pequeñas interactúan fuertemente con el soporte. Tener mayoritariamente partículas de PdO es conveniente porque tienen un tamaño de partícula menor y mayor dispersión, aumentando el área de contacto con el sustrato a adsorber (furfural o 2-metilfurano).

A comparación del catalizador monometálico de Pd/Al₂O₃, el catalizador bimetalico Pd-Fe/Al₂O₃ (Figura 6.16d) no muestra un pico de reducción negativo, pero presenta un pico positivo a -41°C y dos picos de reducción positivos similares al monometálico, aunque ligeramente corridos ligeramente a bajas temperaturas, 200 y 360°C, respectivamente. El pico de reducción de -41°C es atribuido a la reducción de PdO que se encuentra por encima de la superficie y que tienen muy poca interacción con el soporte [13,108]. Se propone que al añadir el Fe se suprime la fase β-PdH [106] y los picos de reducción positivos de PdO se recorren a temperaturas ligeramente más bajas, esto se debe a la interacción entre el Pd y el

Fe. También, se observa un pico pequeño a 500°C atribuido a la reducción de especies de Fe, el cual está desplazado a bajas temperaturas en comparación del catalizador monometálico de Fe/Al₂O₃.

Mohamed, *et al.*, prepararon catalizadores bimetálicos de Pd-Fe soportados en TiO₂ combinando la carga de metal de 1 y 5 %. Observaron que cuando la carga de Pd era mayor a la Fe no presentaba picos de reducción del Fe a altas temperaturas. Sin embargo, cuando la cantidad de Fe era mayor a la Pd si se presentaban picos de reducción de Fe a altas temperaturas. Ellos lo atribuyen a que el Pd promueve la reducción del Fe antes del proceso de reducción, reduciendo de Fe³⁺ a Fe²⁺. Y el Fe²⁺ se reduce a baja temperatura, en condiciones reductivas, por la presencia de Pd. Cuando el Fe está en mayor carga, hay partículas que no están en contacto con el Pd, por lo tanto no se promueve la reducción de estas partículas antes del proceso de reducción. Así que en el proceso de reducción el Fe³⁺ se reduce a altas temperaturas a Fe²⁺ y posteriormente a Fe⁰. También, observaron que cuando la carga de Pd era mayor se formaba la fase β-PdH, pero cuando la carga de Pd era menor se suprimía esta fase, debido a la interacción de las partículas de Pd con Fe. Ellos concluyen con estos resultados que hay una interacción Pd-Fe y que al final del proceso de reducción se forma una aleación [110].

Otro ejemplo es el trabajo de Lingaiah, *et al.*, sus resultados concuerdan con los de Mohamed. Ellos observaron que a mayor carga de Pd en el catalizador bimetálico, no se presentan picos de reducción de Fe a altas temperaturas, debido

a la interacción del Pd con Fe. También, notaron que a mayor carga de Fe se suprime la fase β -PdH porque la mayor parte de las partículas de Pd están en interacción con el Fe. Ellos concluyen que la fuerte interacción del Pd y Fe es presumiblemente conduce a la formación de una aleación [106].

Así que podemos concluir que existe una fuerte interacción entre el Pd y el Fe donde posiblemente se esté formando una aleación [106,108].

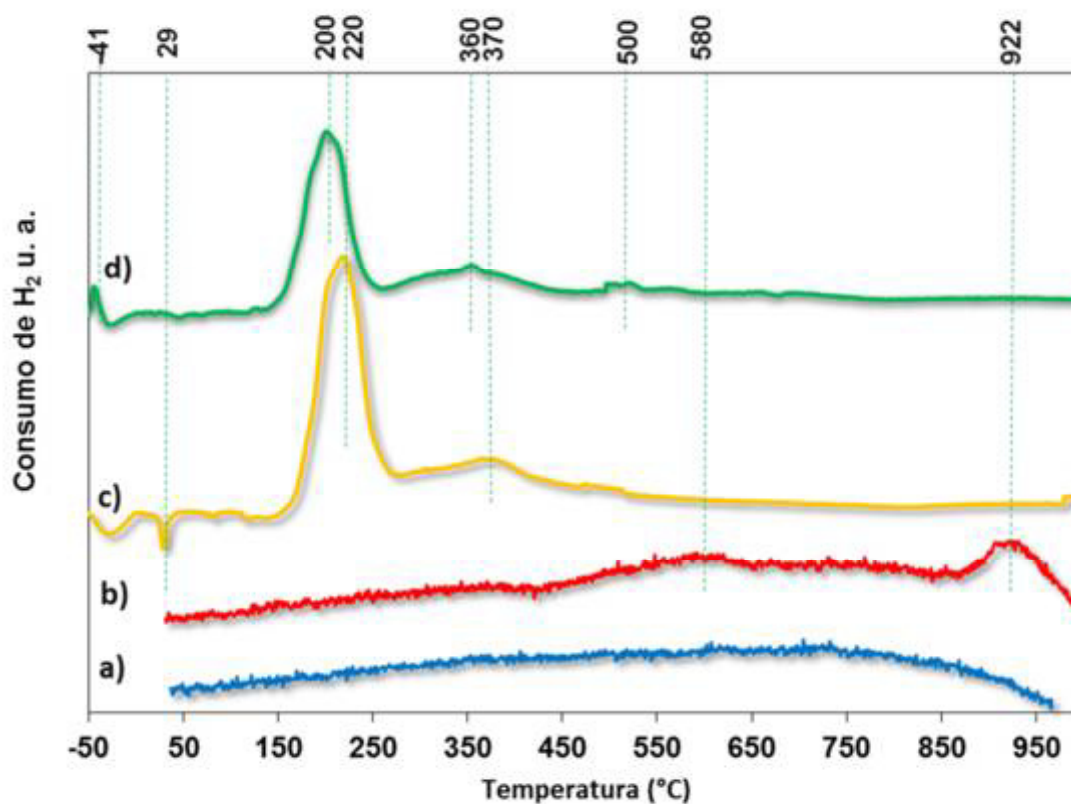


Figura 6. 16. Perfiles de TPR-H₂ de a) γ -Al₂O₃ pura, b) Fe/Al₂O₃ 0.5%, c) Pd/Al₂O₃ 0.5% y d) Pd-Fe/Al₂O₃ 0.5-0.5%.

6.2.1.4. Microscopia electrónica de barrido para transmisión, microscopia electrónica de alta resolución y Análisis de Rayos X de Energía Dispersiva.

En la Figura 6.17 se muestra la micrografía de STEM de nanopartículas metálicas reducidas del catalizador bimetálico Pd-Fe al 0.5% de cada metal soportado en alúmina. En la micrografía se observan las partículas metálicas dispersas sobre la superficie de la alúmina, los cuales se distinguen por ser los puntos más iluminados (algunos señalados con flecha roja), ya que se empleó la técnica de STEM está en función del número atómico del elemento a analizar. Para determinar el tamaño de las nanopartículas soportadas, se realizó el histograma correspondiente a la distribución de tamaños de nanopartículas encontradas sobre el catalizador bimetálico Pd-Fe/ Al_2O_3 0.5-0.5%, por medio del conteo sobre aprox. 160 nanopartículas.

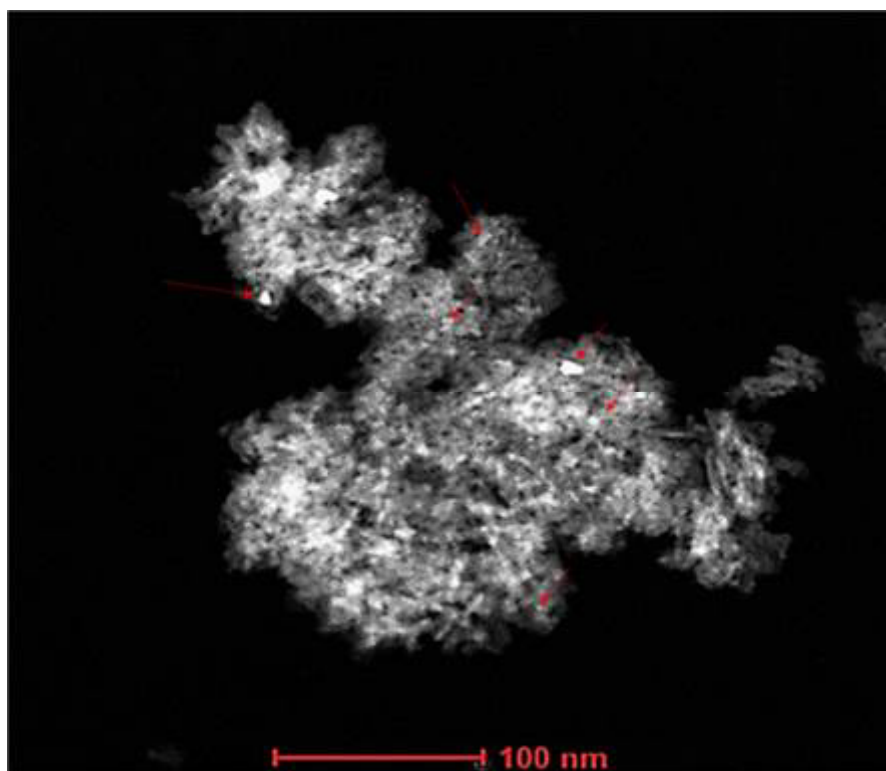


Figura 6. 17. Micrografía de STEM del catalizador de Pd-Fe/ Al_2O_3 0.5-0.5%.

El histograma de frecuencia de este análisis se muestra en la Figura 6.18. De acuerdo con el histograma, la distribución de tamaños de partícula es extensa de entre 2 a 21 nm aproximadamente, el diámetro promedio de las partícula es 6.5 nm +/- 0.4 nm. El diámetro de partícula con mayor porcentaje fue de 5 nm con 25.6% y cabe destacar que el 60 % de las nanopartículas caen dentro del rango de 3.6-6.4 nm lo que indica que tiene una buena uniformidad de nanopartículas [111].

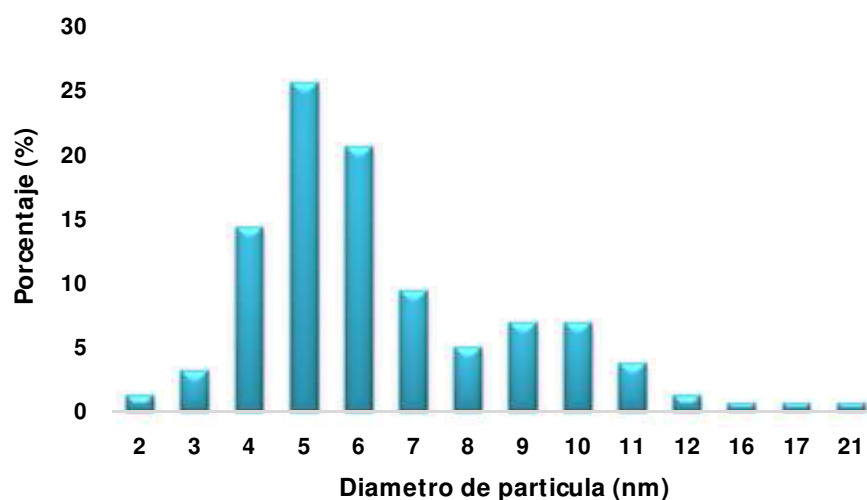


Figura 6. 18. Histograma de distribución de tamaño de partícula del catalizador bimetálico Pd-Fe/Al₂O₃ 0.5-0.5%.

En la figura 6.19 se muestra una micrografía del catalizador Pd-Fe/Al₂O₃ y el espectro del análisis EDXS de una nanopartícula de este catalizador. En el espectro de EDXS se observa la presencia de los elementos Pt, Fe, Al y O (el Cu es parte de la rejilla que se utiliza en TEM). La Tabla 6.4 se presentan los porcentajes en peso y atómico del análisis de EDXS. El Pd muestra un 50.7% en peso y 14.3% atómico. En el caso del Fe se obtuvo 8.18% en peso y 4.40%

atómico. Con estos resultados se comprueba la presencia de los metales en las partículas mostradas en las micrografías. Por lo tanto, también se comprueba que el Pd y el Fe están en contacto, posiblemente en aleación.

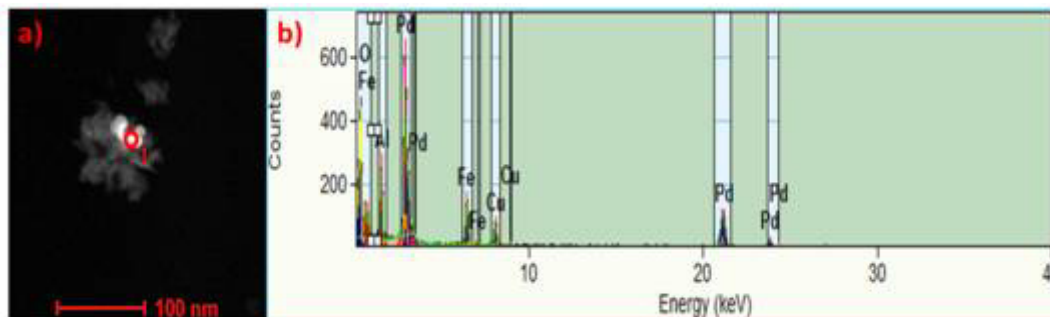


Figura 6. 19. Micrografía de a) STEM y b) su espectro de EDXS del catalizador Pd-Fe/Al₂O₃ 0.5-0.5%.

Tabla 6. 4. Resultados de análisis de EDXS de muestra de Pd-Fe/Al₂O₃.

Elemento	% Peso	% Atómico	% Incertidumbre	k-Factor
O(K)	30.71	72.96	1.19	7.663
Fe(K)	8.18	4.40	0.22	1.359
Al(K)	5.33	5.92	0.23	2.030
Cu(K)	5.04	2.38	0.20	1.601
Pd(K)	50.70	14.3	1.12	5.495

Se analizaron dos micrografías de HRTEM para el catalizador bimetálico Pd-Fe/Al₂O₃ las cuales se muestran en la Figura 6.20 y 6.21. Con estas micrografías se realizó el análisis cristalográfico determinando las distancias interplanares de las

nanopartículas observadas, las cuales fueron comparadas con las fichas del Comité Conjunto de estándares en difracción de polvo (JCPDS). En la micrografía de la Figura 6.20 seleccionaron dos partículas que mostraron mejor resolución y se nombraron como 1 y 2. El espaciado interplanar de la partícula señalada con el número 1 en la micrografía fue de 0.2261 nm correspondiente al plano (1 1 1) de la red cristalina cúbica de FePd_3 , de acuerdo con la ficha JCPDS 04-001-7354. La partícula 2 tiene un espacio interplanar de 0.2801 nm que se atribuye a $\text{Pd}_{3.5}\text{O}_4$, según la ficha JCPDS 04-005-4750.

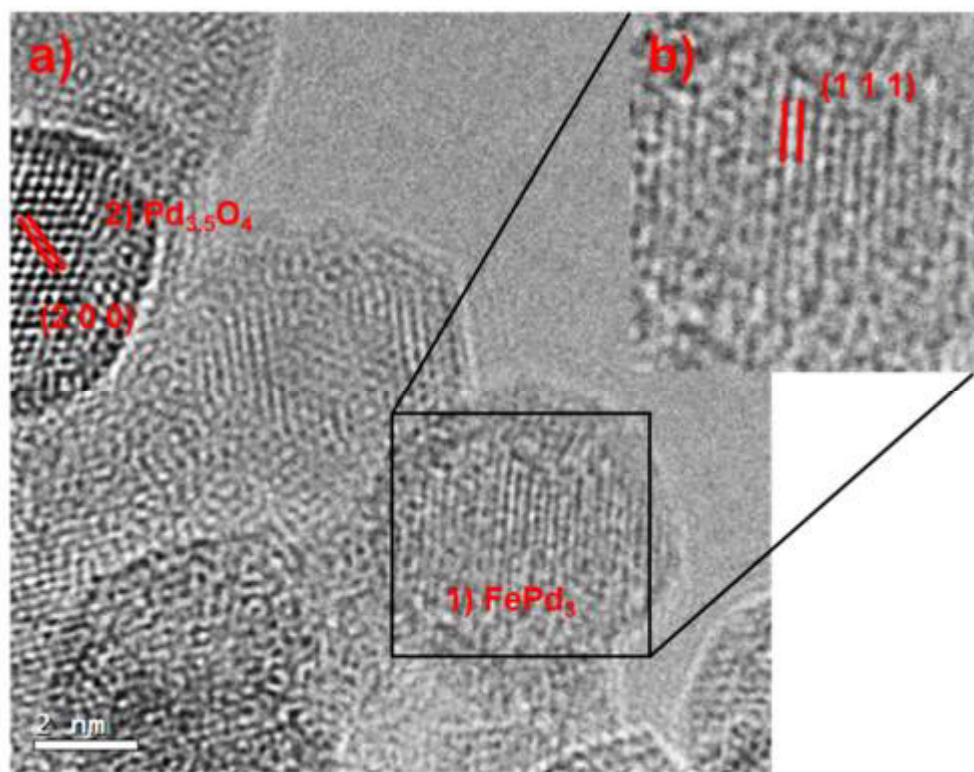


Figura 6. 20. Micrografía de a) HRTEM y b) ampliación de una nanopartícula de PdFe del catalizador bimetalico Pd-Fe/ Al_2O_3 .

En la Figura 6.21 se muestra la micrografía de HRTEM de la partícula 2 de la Figura 6.20, donde se observa completa. Se volvió a medir las distancias interplanares de esta partícula obteniendo como resultado un valor promedio de 0.2595 nm correspondiente al plano (2 1 0) de la red cristalina cúbica de $\text{Pd}_{3.5}\text{O}_4$, según la ficha JCPDS 04-005-4750. Este resultado concuerda con el análisis de la micrografía anterior, pero en este análisis se hizo la medición en sentido contrario obteniendo como resultado otro plano de la red cristalina. Por lo tanto, el catalizador bimetalico de $\text{Pd-Fe/Al}_2\text{O}_3$ 0.5-0.5% se encuentran depositados sobre el soporte tanto aleaciones de FePd_3 con una geometría cúbica, como también se encuentran remanentes de $\text{Pd}_{3.5}\text{O}_4$ con geometría cúbica.

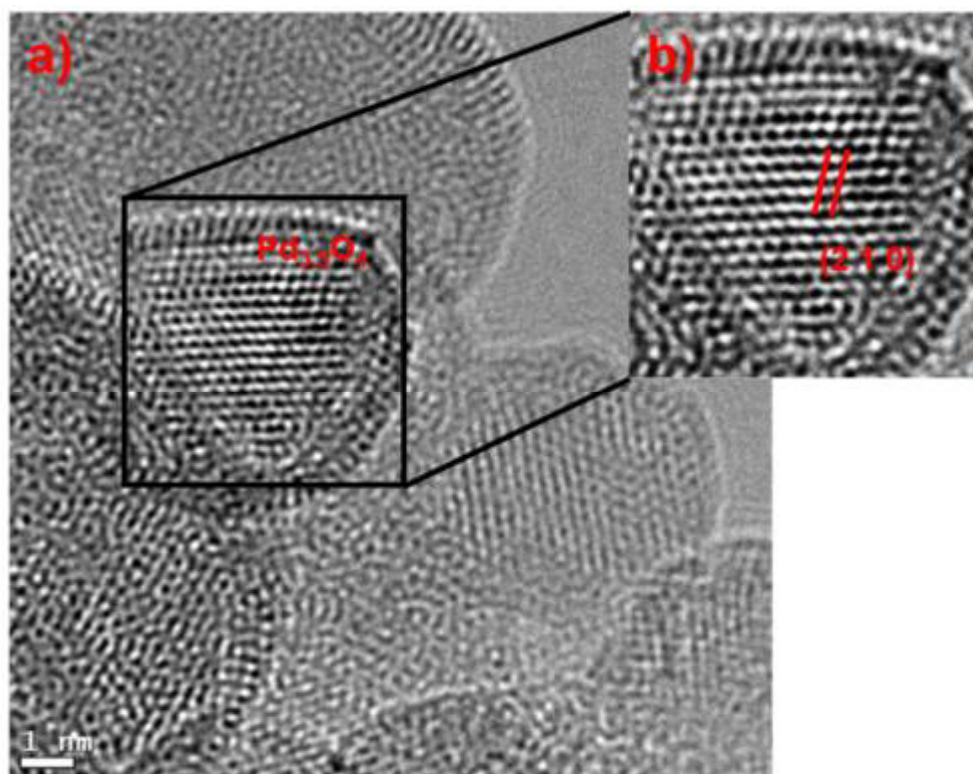










Figura 6. 21. Micrografía de a) HRTEM y b) ampliación de una nanopartícula de $\text{Pd}_{3.5}\text{O}_4$ del catalizador bimetalico $\text{Pd-Fe/Al}_2\text{O}_3$.

6.2.2. Pruebas de actividad y selectividad catalítica en la reacción de hidrogenación de 2-metilfurano.

De igual manera que los catalizadores Pt y Fe, las pruebas de actividad catalítica de la reacción de hidrogenación del 2-metilfurano con los catalizadores monometálicos y bimetálicos de Pd y Fe se realizaron con contenido de 0.5% en peso del metal. Los productos obtenidos fueron MTHF: 2-metiltetrahidrofurano, 2POL: 2-pentanol, 1POL: 1-pentanol, 2PNA: 2-pentanona, PNAL: pentanal, PTNO: penteno, 1BOL: 1-butanol y 2BNA: 2-butanona.

Los resultados obtenidos de las pruebas de actividad catalítica a diferentes temperaturas 100, 150 y 200°C se muestran en la Tabla 6.5. Los resultados del catalizador Fe ya se habían presentado anteriormente, el cual presentó actividad catalítica a ninguna temperatura. La mayor conversión para el catalizador monometálico de Pd fue de 26.88% a 150°C, pero esta disminuye al incrementar la temperatura de reacción a 200°C, en la Figura 6.22 se muestra el gráfico de la actividad catalítica de los catalizadores. En el catalizador bimetálico Pd-Fe la conversión fue aumentando al incrementar la temperatura obteniendo la máxima conversión de 31.15% a 200°C de reacción.

Tabla 6. 5. Actividad catalítica de la reacción de hidrogenación de 2-metilfurano a 100, 150 y 200°C con los catalizadores de Pd, Fe y Pd-Fe con 0.5% de cada metal soportados en alúmina.

Catalizador	T. R (°C)	Conv. (%)	Rendimiento (%)								
											NI
Pd/ Al ₂ O ₃	100	23.39	23.03	0.0	0.0	0.18	0.0	0.0	0.0	0.18	0.0
Pd/ Al ₂ O ₃	150	26.88	24.29	0.04	0.23	0.0	1.55	0.09	0.28	0.38	0.0
Pd/ Al ₂ O ₃	200	5.07	0.17	0.0	1.15	0.26	0.36	0.84	0.26	0.12	1.00
Fe/ Al ₂ O ₃	100	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Fe/ Al ₂ O ₃	150	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Fe/ Al ₂ O ₃	200	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Pd-Fe/ Al ₂ O ₃	100	7.71	7.65	0.0	0.0	0.03	0.0	0.0	0.0	0.02	0.0
Pd-Fe/ Al ₂ O ₃	150	21.65	15.64	1.20	1.35	0.0	1.85	0.38	0.08	0.15	0.89
Pd-Fe/ Al ₂ O ₃	200	31.15	0.33	0.38	8.63	0.30	3.39	11.39	3.51	0.23	2.84

MTHF: 2-metiltetrahydrofurano, 2POL:2-pentanol, 1POL: 1-pentanol, 2PNA: 2-pentanona, PNAL: pentanal, PTNO: 1-penteno, 1BOL: 1-butanol, 2BNA:2-butanona, NI: No identificado.

* W_{cat}: 150 mg.

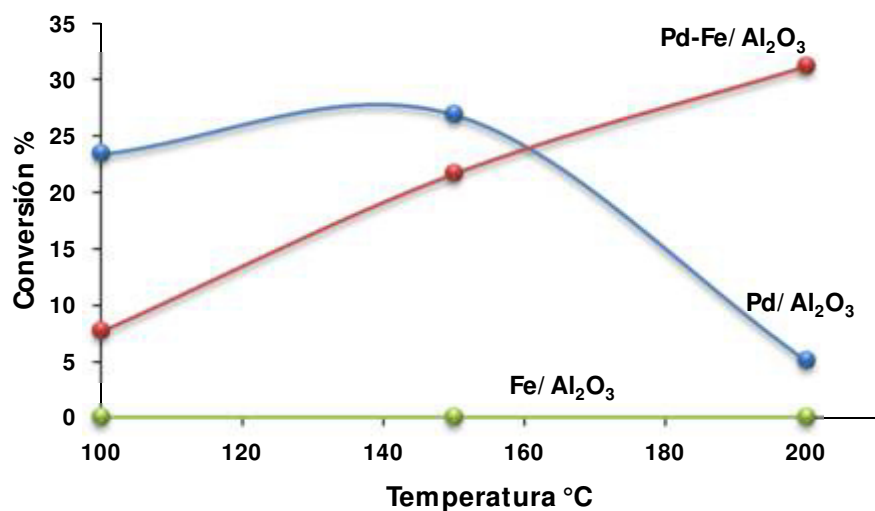


Figura 6. 22. Conversión catalítica de 2-metilfurano con los catalizadores de Pd/Al₂O₃ 0.5%, Fe/Al₂O₃ 0.5% y Pd-Fe/Al₂O₃ 0.5-0.5% a 100, 150 y 200°C de reacción.

Los gráficos de la Figura 6.23 exponen los cambios de selectividad al aumentar la temperatura de reacción de los productos que dieron mayor rendimiento. En ambos catalizadores, Pd y Pd-Fe, el MTHF mostro mayor selectividad a bajas temperaturas pero al incrementar la temperatura de reacción prácticamente dejo de producirse. En el catalizador monometálico de Pd/Al₂O₃ (Figura 6.23a) el 1PNOL fue más selectivo al incrementar la temperatura, sin embargo, como se mencionó anteriormente este catalizador tuvo poca conversión al incrementar la temperatura de reacción.

La mayor selectividad en el catalizador bimetálico Pd-Fe/Al₂O₃ (Figura 6.23b) fueron el PTNO y 1PNOL a 200°C de reacción. A diferencia de los catalizadores de Pt, los catalizadores de Pd formaron MTHF a bajas temperaturas, esto podría indicar que la forma de adsorción de la molécula de 2-metilfurano es diferente a la de los catalizadores con Pt. Vlachos, *et al.*, estudiaron la adsorción del 2-metilfurano sobre una superficie de Pd (1 1 1), el cual cuenta con una estructura cúbica centrada en las caras (FCC). Encontraron que la adsorción más favorable de molécula es de forma plana con el anillo furano centrado en el sitio hueco del FCC y con el grupo metilo alejándose del plano molecular para preservar la configuración sp³ [92]. De acuerdo con los resultados de TEM, los catalizadores reducidos de Pd y Pd-Fe pueden mostrar una estructura cúbica, (por ejemplo, la especie de FePd₃ presente en el catalizador bimetálico). Esto sugiere que el 2-metilfurano se adsorbe de forma plana y de esta manera los enlaces del anillo furano están en contacto con el metal o metales de catalizador permitiendo primero la hidrogenación de los grupos C=C del anillo y después la apertura del anillo [11].

En la Figura 6.24 se muestra los posibles mecanismos de reacción que ocurren en los catalizadores de Pd/Al₂O₃ y Pd-Fe/Al₂O₃ según la selectividad de cada producto formado.

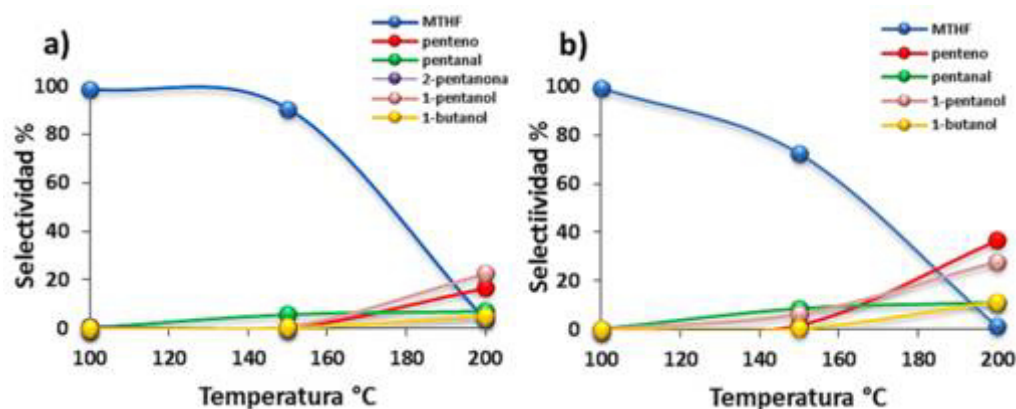


Figura 6. 23. Selectividad de productos de la reacción de hidrogenación del 2-metilfurano a 100, 150 y 200°C, a) Pd/Al₂O₃ 0.5% y b) Pd-Fe/Al₂O₃.

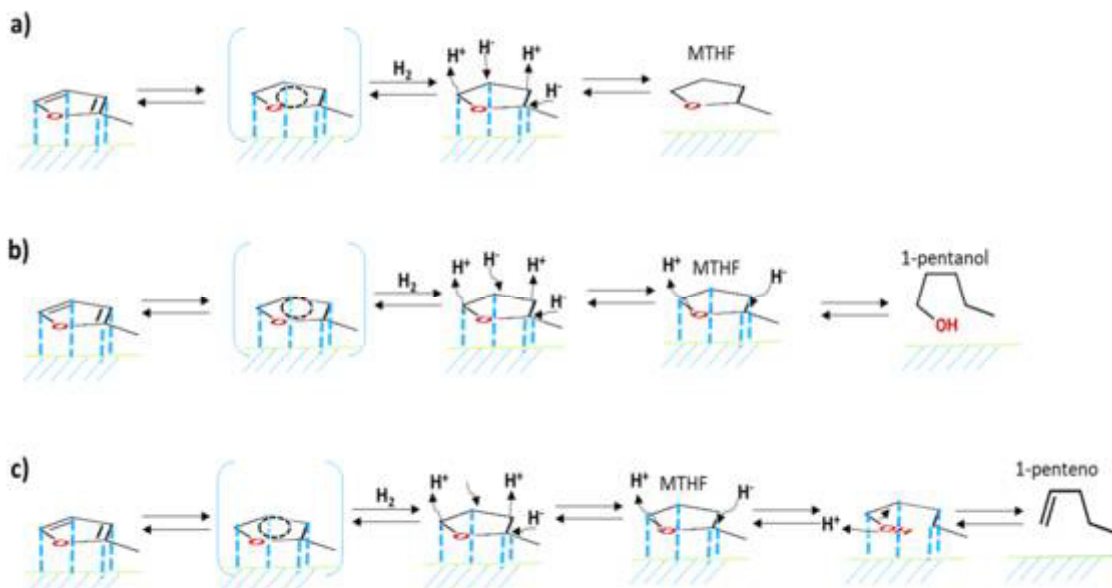


Figura 6. 24. Mecanismos de la reacción de hidrogenación del 2-metilfurano en los catalizadores de Pd/Al₂O₃ y Pd-Fe/Al₂O₃; a) selectividad a MTHF, b) selectividad a 1-pentanol y c) selectividad a 1-penteno [90].

En la Tabla 6.6 se muestra una comparación de los resultados obtenidos en este trabajo con los de otros autores. El catalizador de Pd-Fe/Al₂O₃ 0.5-0.5% resulto ser más selectivo a la formación de 1-pentanol en comparación con otros autores. Por ejemplo, Guliants, *et al.*, sintetizó los catalizadores Ba/Cu/Cr, Cu/Cr/Ni/Zn/Fe, Cu-Ru/C, Pt/C y Pd/C, en todos los catalizadores obtuvo conversiones alrededor del 98% a temperaturas por arriba de los 250°C. Sin embargo, con los catalizadores de Ba/Cu/Cr, Cu/Cr/Ni/Zn/Fe, Cu-Ru/C y Pt/C la selectividad fue hacia la formación de la 2-pentanona a temperatura por debajo de los 200°C y a temperaturas por arriba de los 200°C se obtienen productos de craqueo. Para el catalizador Pd/C la selectividad a bajas temperaturas (<200°C) el producto principal obtenido fue el 2-metiltetrahidrofurano y a altas temperaturas se obtuvieron productos de craqueo [11]. También, se hace la comparación con los resultados de Zhu, *et al.*, ellos sintetizaron los catalizadores Cu/Zn/Al/Ca/Na y Cu/Cr/Ni/Zn/Fe. A temperatura de reacción de 250°C obtuvieron conversiones de 36.4 y 91.7%, respectivamente. Pero el producto mayoritario fue la 2-pentanona para los dos catalizadores con 20.9 y 56.6% de selectividad, correspondientemente [31].

Tabla 6. 6. Comparación del catalizador Pd-Fe/Al₂O₃ 0.5-0.5% con catalizadores de otros autores.

Autor	Catalizador	Resultado	
		Conversión	Selectividad
Guliants, <i>et al.</i> [11]	Ba/Cu/Cr, Cu/Cr/Ni/Zn/Fe, Cu-Ru/C, Pt/C Pd/C	250°C, ~98%	2-pentanona
		250°C ~98%	220°C, MTHF >220°C, 2-pentano
Zhu, <i>et al.</i> [31]	Cu/Zn/Al/Ca/Na	250°C, 36.4 %	20.9%, 2-pentanona
	Cu/Cr/Ni/Zn/Fe	250°C, 91.7 %	56.6%, 2-pentanona
Este proyecto	Pd-Fe/Al₂O₃	200°C, 31.15%	27.87%, 1-pentanol

6.2.3. Desorción de furfural sobre Pd-Fe/Al₂O₃.

Los datos termogravimétricos de la alúmina y los catalizadores dopados se muestran en la Figura 6.25a). Se observa que la alúmina pura tiene una desorción del furfural más alta que la de alúmina dopada. En el análisis térmico diferencial (Figura 6.25b)), se observa un cambio endotérmico ligero por debajo de 100°C, para todos los catalizadores dopados, sin embargo, esta señal no representa un evento químico considerable. También, se observan dos cambios exotérmicos ligeros a 220 y 350°C para el catalizador de Pd y 320 y 396 para el catalizador bimetalico. Medlin, *et al.*, reportaron la desorción de CO a ~200°C causada por la descomposición del furfural que se encontraba adsorbido en Pd (1 1 1) [12]. Por lo tanto, es posible que para los catalizadores de Pd y Pd-Fe la molécula de furfural (en forma oxidada) se descomponga debido a que se adsorbe de forma paralela al plano; esto a su vez se presenta por mayor afinidad del Pd a los grupos C=C que al grupo C=O [12,92]. Cabe notar que en el caso del catalizador bimetalico los cambios exotérmicos se recorren a temperaturas más altas, es decir, la molécula de furfural es más estable en el catalizador bimetalico que en el monometalico.

En la Tabla 6.7 se en listan las etapas de los datos termogravimétricos con el porcentaje de pérdida de peso. Los resultados de las muestras de alúmina pura y el catalizador Fe son los mismos que se reportan en la sección 6.1.3.1. En la primera etapa la muestra de Pd/Al₂O₃ 0.5% presenta un 3.6% de pérdida de peso,

mientras que la muestra de Pt-Fe/Al₂O₃ 0.5%-0.5% pierde 5%. Durante la segunda etapa, se pierde 3.9% en ambos catalizadores, Pd y Pd-Fe. Comparando estos resultados con la alúmina pura y el catalizador de Fe, hay menos pérdida de furfural en los catalizadores de Pd y Pd-Fe. Por lo tanto, existe más pérdida total de furfural en la alúmina y en el catalizador Fe que en los catalizadores de Pd y Pd-Fe.

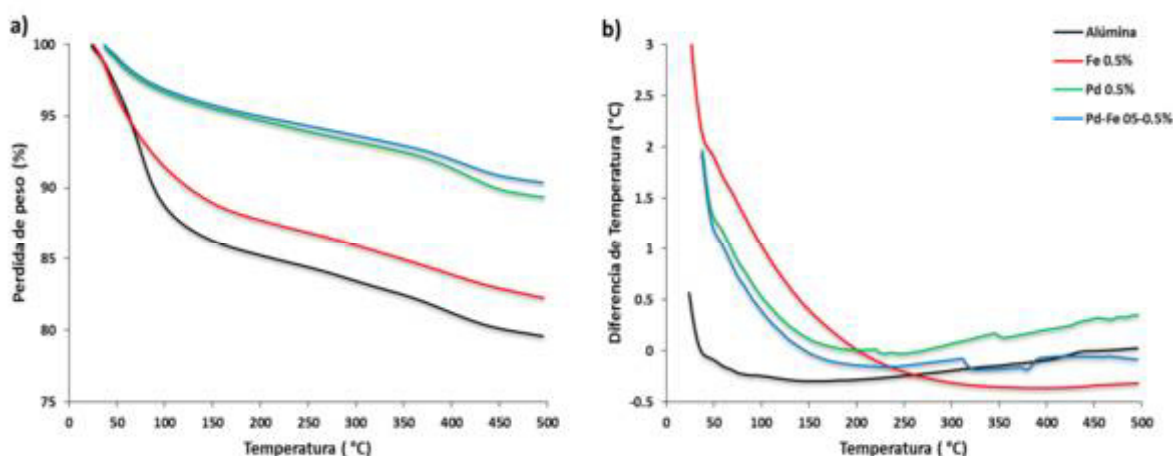


Figura 6. 25. a) Análisis termogravimétrico (TGA) y b) DTA de furfural en diferentes sustratos: alúmina, Fe/Al₂O₃ 0.5%, Pd/Al₂O₃ 0.5% y Pd-Fe/Al₂O₃ 0.5%-0.5%.

Tabla 6. 7. Datos termogravimétricos recolectados a 10°C/min en atmósfera de N₂ (15 mL/min) y la energía de activación de acuerdo con la ecuación 5.6

Muestra	Etapas	Rango de Temperatura (°C)	Pérdida de peso (%) *	Energía de activación (Ea, kJ/mol)	k ₀ (s ⁻¹)
Alúmina	1 ^{ra}	26-113	13.0	39.10	2.74E+05
	2 ^{da}	113-376	18.0	6.11	6.14E+00
	3 ^{ra}	376-495	20.3	34.30	1.11E+03
Fe/Al ₂ O ₃ 0.5%	1 ^{ra}	26-121	10.0	21.90	7.69E+02
	2 ^{da}	121-372	15.5	7.06	7.07E+00
	3 ^{ra}	372-496	17.7	31.87	5.77E+00
Pd/Al ₂ O ₃ 0.5%	1 ^{ra}	27-113	3.6	23.09	9.38E+02
	2 ^{da}	113-365	7.4	8.51	6.00E+00
	3 ^{ra}	365-496	10.6	41.14	2.84E+03
Pd-Fe/Al ₂ O ₃ 0.5-0.5%	1 ^{ra}	29-114	5.0	26.11	1.92E+03
	2 ^{da}	114-370	10.8	8.34	6.10E+00
	3 ^{ra}	370-495	13.7	29.06	3.74E+02

* = Acumulado

La Figura 6.26 muestra los datos experimentales de TGA tratados utilizando la ecuación 6.12, y los valores de energía de activación para cada etapa se presentan en la Tabla 6.7. Como se mencionó anteriormente, las bajas energías de activación (menos de 10 kcal/mol \approx 41.84 kJ/mol) indican que un mecanismo de transporte es más frecuente que el mecanismo totalmente reactivo [94]. Como se observó en los catalizadores de Pt y Pt-Fe, la energía de activación en la alúmina disminuye cuando se incorpora el metal, sin embargo, no ocurre lo mismo en los catalizadores de Pd y Pd-Fe. Para la segunda etapa, las energías de activación, en los catalizadores dopados con Pd y Fe, para todas las muestras están por debajo de 8.5 kJ/mol, lo que indica que el mecanismo es enteramente físico. Durante la tercera etapa, la energía de activación de cada muestra resultó estar alrededor de 30 kJ/mol, excepto la muestra de paladio cuyo valor es de 41.14 kJ/mol, lo cual indica que existe un mecanismo que implica la ruptura de enlaces químicos [94]. La constante k_0 , también muestra que para el catalizador de paladio en la tercera etapa ocurre una ruptura de enlace, ya que tiene una constante mayor en comparación con los demás catalizadores en la misma etapa. Incluso, el catalizador bimetalico es el que tiene un valor de constante menor que los demás, lo que indica que al introducir el Fe al catalizador es más estable la molécula del furfural sobre la superficie. Estos resultados están de acuerdo con la caracterización que indica que existe una interacción fuerte entre los óxidos de hierro y de paladio ocasionando que cambien las propiedades y características de la superficie del catalizador.

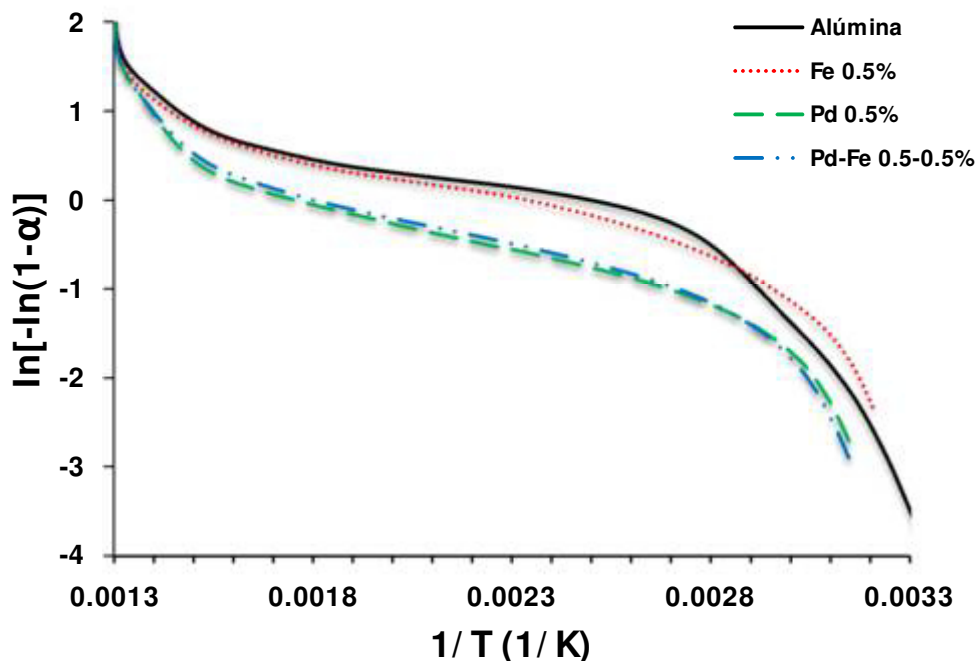


Figura 6. 26. Datos experimentales de las muestras de alúmina, Fe/Al₂O₃ 0.5%, Pd/Al₂O₃ 0.5% y Pd-Fe/Al₂O₃ 0.5%-0.5% tratadas según la ecuación 5.6

6.2.3.1. Espectro de FTIR de la desorción del furfural en Pd-Fe/Al₂O₃ 0.5%-0.5%.

El catalizador bimetálico de Pd-Fe/Al₂O₃ mostró mejor estabilidad del furfural sobre la superficie del catalizador en las pruebas de desorción en comparación con la alúmina sin dopar y los catalizadores monometálicos de Pd y Fe. Por lo tanto, se realizó un estudio con la técnica de FT-IR de la desorción del furfural sobre este catalizador a diferentes temperaturas. En la Figura 6.27 se muestra los espectros obtenidos a diferentes temperaturas del catalizador impregnado con furfural, en un rango de 1900 a 1300 cm⁻¹ que es donde se observan las señales características de los grupos funcionales de C=C y C=O. Se observan dos bandas en 1668 y 1565 cm⁻¹ de las vibraciones de OH de la alúmina que se atribuyen al furfural quimisorbido [13]. La banda de 1668 cm⁻¹ se muestra en todas las temperaturas

pero se recorre ligeramente 1618 cm^{-1} y disminuye su intensidad al aumentar la temperatura. A 25 y 50°C se muestra una pequeña banda a 1692 cm^{-1} seguida de la banda de 1668 cm^{-1} , esto sugiere que existen dos modos de adsorción del furfural [13]. Como se mencionó anteriormente el furfural se puede adsorber de tres formas diferentes: (a) de adsorción del anillo, en donde la molécula de furfural es aproximadamente paralela a la superficie; (b) adsorción del carbonilo, en el que el enlace $\text{C}=\text{O}$ está implicado en la interacción con la superficie y (c) adsorción perpendicular, en donde la molécula de furfural es aproximadamente perpendicular al plano de la superficie cristalina [92,95,98]. La banda de 1472 y 1394 cm^{-1} que tiene un doblete en los espectros de 25 y 50°C atribuidas a las vibraciones del doble enlace del anillo furano. Esta banda se recorre ligeramente a 1484 cm^{-1} en el espectro de 100°C y después se desaparece a 250°C . Y la banda a 1365 cm^{-1} está relacionada con las especies oxidadas $\eta^2(\text{C},\text{O})$ ($\text{vs}(\text{OCO})$) [98]. Esto indica que entre 25 a 200°C existe una interacción con el oxígeno de una especie de óxido en el catalizador.

Comparando el catalizador de $\text{Pd-Fe/Al}_2\text{O}_3$ con $\text{Pt-Fe/Al}_2\text{O}_3$, el $\text{Pt-Fe/Al}_2\text{O}_3$ muestra una banda a 1732 cm^{-1} que está asociada al furfural fisisorbido y esta banda no se presenta en el catalizador de $\text{Pd-Fe/Al}_2\text{O}_3$, por lo que sugiere que el furfural tiene una interacción más fuerte con el catalizador de $\text{Pd-Fe/Al}_2\text{O}_3$ y esto concuerda con los resultados de desorción en TGA, ya que las energías de activación obtenidas de la desorción del furfural sobre $\text{Pd-Fe/Al}_2\text{O}_3$ son más altas que las obtenidas en el catalizador de $\text{Pt-Fe/Al}_2\text{O}_3$. De acuerdo con referencias, el furfural se adsorbe preferentemente de forma paralela a la superficie en

catalizadores base Pd [92], pero a alta temperatura el furfural se adsorbe de forma perpendicular mediante del C del grupo C=O dando lugar a la descarbonilación [17]. Al parecer la pudiera ocurrir descarbonilación en el catalizador Pd-Fe/Al₂O₃ después de los 200°C porque desaparece la banda de 1363 cm⁻¹ que indica la interacción $\eta^2(\text{C},\text{O})$ (vs(OCO)). A partir de los 250°C ya no se presentan señales intensas en los espectros, por lo que sugiere que el furfural se libera casi por completo a los 250°C. Por lo tanto, el catalizador Pt-Fe/Al₂O₃ muestra mejor estabilidad del furfural en la superficie que el catalizador Pd-Fe/Al₂O₃.

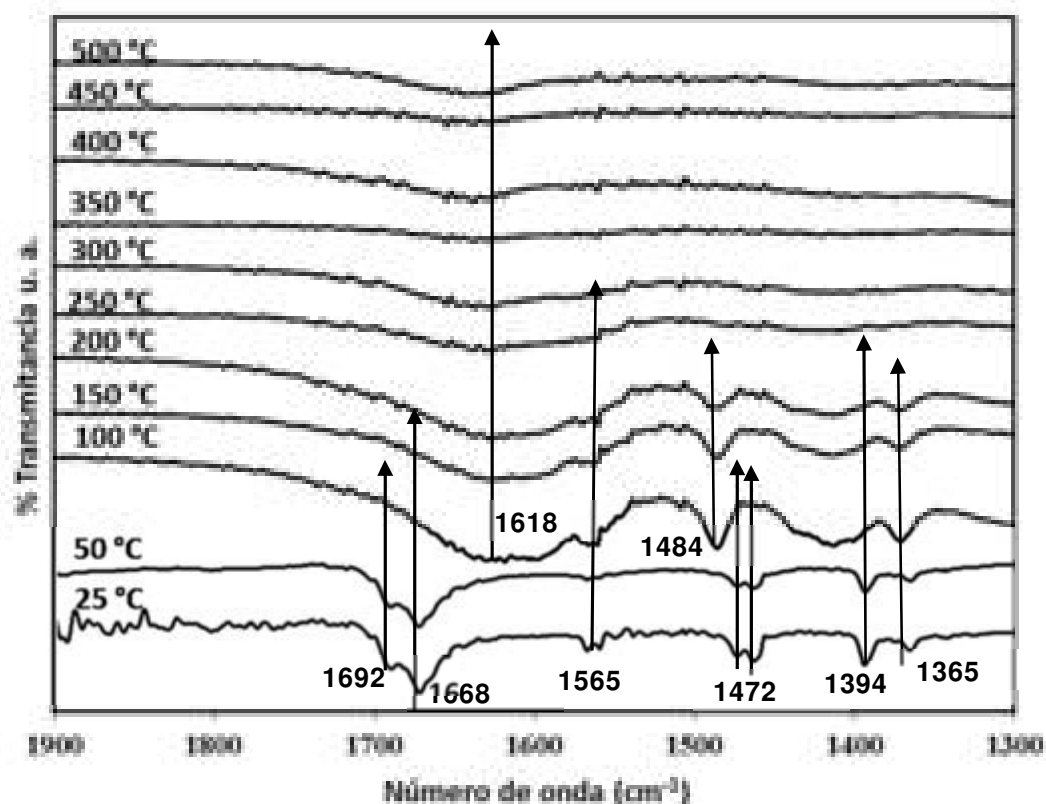


Figura 6. 27. Espectro de FTIR de la desorción de furfural a diferentes temperaturas en la muestra de Pd-Fe/Al₂O₃ 0.5%-0.5%.

CAPÍTULO 7

CONCLUSIONES

Se lograron obtener catalizadores monometálicos ($\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$) y bimetálicos ($\text{Pt-Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Pd-Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$) por el método de impregnación soportados en alúmina. Para los catalizadores de $\text{Pt-Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ se puede concluir lo siguiente:

- De acuerdo con TGA/TDA, TPR y TEM, en los catalizadores de Pt, Fe y Pt-Fe, antes de la reducción, están presentes diferentes especies metálicas. Estas especies mostraron una interacción fuerte con el soporte, pero al estar presentes los dos metales disminuye la interacción metal-soporte y aumenta la interacción metal-metal. Esto se aprecia cuando la carga de Fe es igual o menor a la carga de Pt, según los resultados de TPR.
- El tamaño de las partículas de las especies de Pt y Fe, en el catalizador bimetalico, antes de la reducción se encuentran entre 5 y 50 nm, de acuerdo con los resultados de TEM.

- En los resultados de la hidrogenación del 2-metilfurano Fe no mostró actividad catalítica, pero el Pt/Al₂O₃ 0.5% mostró una actividad mayor que el catalizador bimetalico Pt-Fe/Al₂O₃ 0.5%-0.5%. Por lo tanto, no es conveniente usar este catalizador bimetalico para la reacción.
- Se obtuvo una mayor selectividad a la formación de penteno, debido a que el Pt muestra una fuerte interacción con el soporte y no permite la formación del alcohol.
- En los resultados de desorción del furfural el catalizador bimetalico Pt-Fe/Al₂O₃ 0.5%-0.5% mostró una mejor adsorción del furfural al tener menos pérdida de peso. Además, la adsorción es prácticamente física, de acuerdo con las energías de activación. La estabilidad térmica del furfural sobre la superficie del catalizador bimetalico indica que es posible llevar a cabo una reacción sobre la superficie sin que la molécula de furfural se transforme antes de reaccionar.

Para los catalizadores de Pd-Fe/Al₂O₃ se puede concluir lo siguiente:

- Los catalizadores de Pd, Fe en su forma oxidada mostraron tener una interacción fuerte con el soporte la cual disminuye al añadir el Fe en el catalizador bimetalico, debido a que aumenta la interacción metal-metal formando una aleación, la cual modifica las características de la superficie.
- Los resultados de TEM y TPR muestran que existe una variedad de tamaños de partícula reducidas y que el 60% de la partículas son entre 3 y 6 nm con una buena dispersión.

- El catalizador bimetálico alcanzó mayor actividad catalítica en la hidrogenación del 2-metilfurano y mayor selectividad a la formación del 1-pentanol. Las nuevas características de la superficie por la adición del Fe mejoraron la selectividad.
- El catalizador de Pd-Fe/Al₂O₃ dio mayor selectividad hacia la formación del 1-pentanol debido a que la molécula de 2-metilfurano se adsorbe de forma paralela a la superficie permitiendo primero la hidrogenación de anillo y después su rompimiento. Es decir, el catalizador de Pd-Fe/Al₂O₃ es selectivo para C=C y el Pt-Fe/Al₂O₃ es selectivo para C=O. En comparación con otros autores, el catalizador de Pd-Fe/Al₂O₃ mostró mayor selectividad a la formación del pentanol, aunque tuvo menor actividad.
- Los resultados de desorción del furfural en los catalizadores bimetálicos Pd/Al₂O₃ 0.5%, Pd-Fe/Al₂O₃ 0.5%-0.5%, en su forma oxidada, mostraron que existe una adsorción física y química, y que a partir de 250°C la molécula de furfural se libera casi por completo. Las energías de activación indicaron que es posible que exista una descomposición de furfural a temperaturas más altas, esto se debe a que el Pd interactúa con C=C.

CAPÍTULO 8

BIBLIOGRAFÍA

1. Secretaria de Energía, SENER, (s.f.). Balance Nacional de Energía: Consumo nacional de energía por rubro. Recuperado el 08 de marzo de 2015, <http://sie.energia.gob.mx/>.
2. Secretaria de Energía, SENER, (s.f.). Balance Nacional de Energía: Producción de energía primaria. Recuperado el 08 de marzo de 2015, <http://sie.energia.gob.mx/>.
3. Faba, L.; Díaz, E.; Ordoñez, S. Aqueous-phase furfural-acetone aldol condensation over basic mixed oxides. *Applied Catalysis B: Environmental*. **2012**. 113–114:201–211.
4. Zuberi, M. J. S.; Ali, S. F. Greenhouse effect reduction by recovering energy from waste landfills in Pakistan. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. **2015**, 44:117-131.

5. Resasco, D. E.; Sitthisa S.; Faria, J.; Prasomsri, T.; Ruiz, M. P. Furfurals as chemical platform for biofuels production. *Heterogeneous Catalysis in Biomass to Chemicals and Fuels*. **2011**.
6. Amaya F. R.; Flores O. D. Estudio de Ingeniería sostenible para la obtención de Furfural como subproducto de la agroindustria del maíz. Escuela de Ingeniería Química, Universidad del Salvador. Tesis de Licenciatura, **2011**.
7. Sitthisa, S. Conversion of oxygenates from biomass-derived compounds over supported metal catalysts. University of Oklahoma. Doctor Thesis, **2012**.
8. Cortínez, V. A. Comparación de Pretratamientos en Residuos Forestales para la Producción de Bioetanol de segunda Generación: Hidrólisis Ácida y Líquidos Iónicos. Universidad de Chile, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, Departamento de Ingeniería Química. **2010**.
9. Cann, A. F.; Liao, J. C. Pentanol isomer synthesis in engineered microorganisms. *Applied Microbiology and Biotechnology*. **2010**, 85:893-899.
10. Heufer, K. A.; Bugler, J.; Curran, H. J. A comparison of longer alkane and alcohol ignition including new experimental results for n-pentanol and n-hexanol. *Proceedings of the Combustion Institute*. **2013**, 34:511-518.
11. Biswas, P.; Lin, J.; Kang, J.; Gulianti, V. V. Vapor phase hydrogenation of 2-methylfuran over noble and base metal catalysts. *Applied Catalysis A: General*. **2014**, 475:379-385.
12. Pang, S.H.; Medlin, J.W. Adsorption and reaction of furfural and furfuryl alcohol on Pd(111): Unique reaction pathways for multifunctional reagents. *ACS Catalysis*. **2011**, 1:1272-1283.

13. Zhang, W.; Zhu, Y.; Niu, S.; Li, Y. A study of furfural decarbonylation on K-doped Pd/Al₂O₃ catalysts. *Journal Molecular Catalysis*. **2011**, 335:71-81.
14. Gallezot, P.; Richard, D. Selective Hydrogenation of α,β -Unsaturated Aldehydes. *Catalysis Reviews: Science and Engineering*. **1998**, 40:81-126.
15. Nagaraja, B. M.; Padmasri, A. H.; Raju, B. D.; Rama Rao, K. S. Vapor phase selective hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol over Cu–MgO coprecipitated catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. **2007**, 265: 90-97.
16. Merlo, A. M.; Vetere, V.; Ramallo-López, J. M.; Requejo, F. G.; Casella, M. L. Liquid-phase furfural hydrogenation employing silica-supported PtSn and PtGe catalysts prepared using surface organometallic chemistry on metals techniques. *Reaction Kinetic, Mechanisms and Catalysis*. **2011**, 104:467–482.
17. Sitthisa, S.; Pham, T.; Prasomsri, T.; Sooknoi, T.; Mallinson, R. G.; Resasco, D. E. Conversion of furfural and 2-methylpentanal on Pd/SiO₂ and Pd–Cu/SiO₂ catalysts. *Journal of Catalysis*. **2011**, 280:17-27.
18. <http://www.iica.int/Esp/organizacion/LTGC/agroenergia/Documentos%20Agroenergia%20y%20Biocombustibles/Preguntas%20y%20respuestas%20m%C3%A1s%20frecuentes%20sobre%20biocombustibles.pdf> 24 de febrero de 2012. 1:15 a.m.
19. <http://www.bioenergeticos.gob.mx/index.php/introduccion/que-son-los-biocombustibles.html> 24 de febrero de 2011. 1:15 a.m.
20. Matías, J.; Encinar, J. M.; González, J.; González, J. F. Optimisation of ethanol fermentation of Jerusalem artichoke tuber juice using simple technology for a

- decentralised and sustainable ethanol production. *Energy for Sustainable Development*. **2015**, 25:34-39.
21. Moraes, B. S.; Zaiat, M.; Bonomi, A. Anaerobic digestion of vinasse from sugarcane ethanol production in Brazil: Challenges and perspectives. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. **2015**, 44:888-903
22. Baeyens, J.; Kang, Q.; Appels, L.; Dewil, R.; Lv, Y.; Tan, T. Challenges and opportunities in improving the production of bio-ethanol. *Progress in Energy and Combustion Science*. **2015**, 47:60-88.
23. Sádaba Zubiri, I. Catalizadores para biorrefinería: obtención de furfural y su transformación a productos de condensación aldólica. Universidad de Madrid, Facultad de ciencias, Departamento de Química Física Aplicada. Tesis doctoral. **2012**.
24. Alonso, D. M.; Wettstein, S. G.; Dumesic, J. A. Bimetallic catalysts for upgrading of biomass to fuels and chemicals. *Chemical Society Reviews*, **2012**, 41:8075-8098.
25. Yan, K. Wu.; G.; Lafleur, T.; Jarvis, C. Production, properties and catalytic hydrogenation of furfural to fuel additives and value-added chemicals. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. **2014**, 38:663-676.
26. Kamm, B.; Kamm, M.; Schmidt, M.; Hirth, T.; Schulze, M. Technology development for the production of biobased products from biorefinery carbohydrates-the US Department of Energy's Top 10 revisited. *Green Chemistry*. **2010**, 12: 539-554.

27. W.N.R. Wan Isahak, M.W.M. Hisham, M.A. Yarmo, T.Y. Hin. A review on bio-oil production from biomass by using pyrolysis method. *Renewable Sustainable Energy Reviews*. **2012**, 16:5910-5923
28. Xiu, S. N.; Shhbazi, A. Bio-oil production and upgrading research: a review. *Renewable Sustainable Energy Reviews*. **2012**, 16:4406-4414.
29. Merlo, A. B. Hidrogenación selectiva de furfuraldehído en fase líquida empleando catalizadores metálicos y multimetálicos soportados. Universidad Nacional de la Plata, Facultad de Ciencias Exactas, Departamento de Química. Tesis de Doctorado. **2010**.
30. Vetere, V.; Merlo, A. B.; Rugera, J. F.; Casella, M. L. Transition Metal-based Bimetallic Catalysts for the Chemoselective Hydrogenation of Furfuraldehyde. *Journal of Brazilian Chemical Society*. **2010**, 21(5):914-920.
31. Zheng, H. Y.; Zhu, Y. L.; Teng, B. T.; Bai, Z. Q.; Zhang, C. H.; Xiang, H. W.; Y. W. Li. Towards understanding the reaction pathway in vapour phase hydrogenation of furfural to 2-methylfuran. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. **2002**, 246:18-23.
32. Campos-Fernandez J.; Arnal, J. M.; Gomez, J.; Lacalle, N.; Dorado, M. P. Performance tests of a diesel engine fueled with pentanol/diesel fuel blends. *Fuel*. **2013**, 107:866-872.
33. Togbe, C.; Halter, F.; Foucher, F.; Mounaim-Rousselle, C.; Dagaut, P. Experimental and detailed kinetic modeling study of 1-pentanol oxidation in a JSR and combustion in a bomb. *Proceedings of the Combustion Institute*. **2011**, 33:367-374.

34. Aliaga, C.; Tsung, C. K.; Alayoglu, S.; Komvopoulos, K.; Yang, P.; Somorjai, G. A. Sum Frequency Generation Vibrational Spectroscopy and Kinetic Study of 2-Methylfuran and 2,5-Dimethylfuran Hydrogenation over 7 nm Platinum Cubic Nanoparticles. *Journal of Physical Chemistry C*. **2011**, 115:8104-8109.
35. Fechete, I.; Wang, Y.; Vedrine, J. C. The past, present and future of heterogeneous catalysis. *Catalysis Today*. **2012**, 189:2-27.
36. Viswanathan, B.; Sivasanker, S.; Ramaswamy, A.V. *Catalysis. Principles and Applications*. First Edition. Narosa Publishing House. India. **2002**, 206-207.
37. Satterfield, C. N. *Heterogeneous catalysis in industrial practice*. McGraw-Hill, Inc. U. S. A, Second edition, **1991**, 182-188.
38. Pirkanniemi, K.; Sillanpää, M. Heterogeneous water phase catalysis as an environmental application: a review. *Chemosphere*. **2002**, 48:1047-1060.
39. Campanati, M.; Fornasari, G.; Vaccari, A. Fundamentals in the preparation of heterogeneous catalysts. *Catalysis Today*. **2003**, 77:299-314.
40. Perego, C.; Villa, P. Catalyst preparation methods. *Catalysis Today*. **1997**, 34:281-305.
41. Yassir, N. A.; Van Mao, R. L. Thermal stability of alumina aerogel doped with yttrium oxide, used as a catalyst support for the thermocatalytic cracking (TCC) process: An investigation of its textural and structural properties. *Applied Catalysis A: General*. **2007**, 317:275-283.
42. Rodríguez, R. G.; de los Reyes, J. A.; Montoya, J. A; Viveros, T. Preparation and characterization of mesoporous Titanium-silica and zirconia-silica mixed oxides. *Superficies y Vacío*. **2006**, 19(2):1-6.

43. Ferreira, A. R.; Küçükbenli, E.; Gironcoli, S.; Souza, W. F.; Chiaro, S. S. X.; Konstantinova, E.; Leitão, A. A. Structural models of activated γ -alumina surfaces revisited: Thermodynamics, NMR and IR spectroscopies from *ab initio* calculations. *Chemical Physics*. **2013**, 423:62-72.
44. Barrera, A.; Viniegra, M.; Bosch, P.; Lara, V. H.; Fuentes, S. Pd/Al₂O₃-La₂O₃ catalysts prepared by sol-gel: characterization and catalytic activity in the NO reduction by H₂. *Applied Catalysis B: Environmental*. **2001**, 34:97-111.
45. Claus, P. Selective hydrogenation of α,β -unsaturated aldehydes and other C=O and C=C bonds containing compounds. *Topics in Catalysis*. **1998**, 5:51-62.
46. Ma, T.; Fu, Q.; Su, H.Y.; Liu, H. Y.; Cui, Y.; Wang, Z.; Mu, R. T.; Li, W. X.; Bao, X. H. Reversible Structural Modulation of Fe-Pt Bimetallic Surfaces and Its Effect on Reactivity. *European Journal of Chemical Physics and Physical Chemistry*. **2009**, 10:1013-1016.
47. Sankar, M.; Dimitratos, N.; Miedziak, P. J.; Wells, P. P.; Kiely, C. J.; Hutchings, G. J. Designing bimetallic catalysts for a green and sustainable future. *Chemical Society Reviews*. **2012**, 41:8099-8139.
48. Resasco, D. E.; Sitthisa S. Hydrodeoxygenation of Furfural Over Supported Metal Catalysts: A Comparative Study of Cu, Pd and Ni. *Catalysis Letters*. **2011**, 141:784-791.
49. Narayanan, S. Selective Hydrogenation of Unsaturated Aldehydes and Ketones. *Bulletin of the Catalysis Society of India*. **2003**, 2:107-121.
50. Popat, A.; Liu, J.; Lu, G. Q.; Qiao, S.Z. A pH-responsive drug delivery system based on chitosan coated mesoporous silica nanoparticles. *Journal of Materials Chemistry*. **2012**, 22:11173-11178.

51. Saravanan, G.; Abe, H.; Xu, Y.; Sekido, N.; Hirata, H.; Matsumoto, S.; Yoshikawa, H.; Yamabe-Mitarai, Y. Pt₃Ti Nanoparticles: Fine Dispersion on SiO₂ Supports, Enhanced Catalytic CO Oxidation, and Chemical Stability at Elevated Temperatures. *Langmuir*. **2010**, 26(13):11446-11451.
52. Lin, C.X.; Yuan, P.; Yu, C.Z.; Qiao, S.Z.; Lu, G.Q. Cooperative self-assembly of silica-based mesostructures templated by cationic fluorocarbon/hydrocarbon mixed-surfactants. *Microporous Mesoporous Mater.* **2009**, 126:253-261.
53. Usai, E.M.; Sini, M.F.; Meloni, D.; Solinas, V.; Salis, A. Sulfonic acid-functionalized mesoporous silicas: Microcalorimetric characterization and catalytic performance toward biodiesel synthesis. *Microporous Mesoporous Mater.* **2013**, 179:54-62.
54. Das, R. N.; Hattori, A.; Okad, K. Influence of processing medium on retention of specific surface area of gamma-alumina at elevated temperature. *Applied Catalysis A: General*. 2001, 207:95-102.
55. Rossignol, S.; Kappenstein, C. Effect of doping elements on the thermal stability of transition alumina. *International Journal of Inorganic Materials*. **2001**, 3:51-58.
56. Arnby, K.; Rahmani, M.; Sanati, M.; Cruise, N.; Carlsson, A. A.; Skoglundh, M. Characterization of Pt/ γ -Al₂O₃ catalysts deactivated by hexamethyldisiloxane. *Applied Catalysis B: Environmental*. **2004**, 54:1-7.
57. Baeissa, E.S.; Mohamed, R.M. Pt/Ga₂O₃-SiO₂ nanoparticles for efficient visible-light photocatalysis. *Ceramics International*. **2014**, 40:841-847.
58. Esparza, J.M.; Ojeda, M.L.; Campero, A.; Hernández, G.; Felipe, C.; Asomoza, M.; Cordero, S.; Kornhauser, I.; Rojas, F. Development and sorption

- characterization of some model mesoporous and microporous silica adsorbents. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. **2005**, 228:97-110.
59. Seshu Babu, N.; Lingaiah, N.; Sai Prasad, P.S. Characterization and reactivity of Al_2O_3 supported Pd-Ni bimetallic catalysts for hydrodechlorination of chlorobenzene. *Applied. Catalysis B: Environmental*. **2012**, 111-112:309-316.
 60. Ran, R.; Zhang, H.; Wu X.; Fan, J.; Weng, D. Structure and oxygen storage capacity of Pd/Pr/CeO₂-ZrO₂ catalyst: effects of impregnated praseodymia. *Journal of rare earths*. **2014**, 32 (2):108.
 61. Martínez-González, S.; Gómez-Avilés, A.; Martynyuk, O.; Pestryakov, A.; N. Bogdanchikova, N.; Cortés Corberán, V. Selective oxidation of 1-octanol over gold supported on mesoporousmetal-modified HMS: The effect of the support. *Catalysis Today*. **2014**, 227:65–70.
 62. Kim, Y. S.; Lim, S. J.; Kim, Y. H.; Lee, J. H.; Lee, H. I. The role of doped Fe on the activity of alumina supported Pt and Pd diesel exhaust catalysts. *Research on Chemical Intermediates*. **2012**, 38:947-955.
 63. Mahapatra, A.; Mishra, B.G.; Hota, G. Electrospun Fe₂O₃-Al₂O₃ nanocomposite fibers as efficient adsorbent for removal of heavy metal ions from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*. **2013**, 258-259:116-123.
 64. Yen, F. S.; Chen, W. C.; Yang, J. M.; Hong, C. T. Crystallite Size Variations of Nanosized Fe₂O₃ Powders during γ - to α -Phase Transformation. *Nano Letters*. **2002**, 2(3):245-252.
 65. Solís, C.; Rivera de la Rosa, J. Influencia del método de preparación del catalizador de alúmina (Al_2O_3) dopada con Fe en la combustión catalítica del

- triclороetileno (TCE). Universidad Autónoma de Nuevo León. Tesis Doctoral. **2011**.
66. Radivojević, D.; Seshan, K.; Lefferts, L. Preparation of well-dispersed Pt/SiO₂ catalysts using low-temperature treatments. *Applied Catalysis A: General*. **2006**, 301:51-58.
 67. Le Van Mao, R.; Xiao, S.; Si Le, T. Thermal stability of the Pt bearing sulfate-promoted zirconia in the presence of hydrogen. *Catalysis Letters*. **1995**, 35:107-118.
 68. Gobara, H. M.; Mohamed, R. S.; Khalil, F. H.; El-Shall, M. S.; Hassan, S. A. Various characteristics of Ni and Pt–Al₂O₃ nanocatalysts prepared by microwave method to be applied in some petrochemical processes. *Egyptian Journal of Petroleum*. **2014**, 23:105-118.
 69. Daniel, D.W. Infrared studies of CO and CO₂ Adsorption on Pt/CeO₂: The characterization of active sites. *Journal Physical Chemistry*. **1988**, 92:3891-3899.
 70. Bazin, P.; Saur, O.; Marie, O.; Daturi, M.; Lavalley, J.C.; Le Govic, A.M.; Harlé, V.; Blanchar, G. On the reducibility of sulfated Pt/Ce_xZr_{1-x}O₂ solids: A coupled thermogravimetric FT-IR study using CO as the reducing agent. *Applied Catalysis B: Environmental*. **2012**, 119-120:207-216.
 71. Reshetenko, T.V.; Avdeeva, L.B.; Khassin, A.A.; Kustova, G.N.; Ushakov, V.A.; Moroz, E.M.; Shmakov, A.N.; Kriventsov, V.V.; Kochubey, D.I.; Pavlyukhin, Yu.T.; Chuvilin, A.L.; Ismagilov, Z.R. Coprecipitated iron-containing catalysts (Fe-Al₂O₃, Fe-Co-Al₂O₃, Fe-Ni-Al₂O₃) for methane decomposition at moderate

- temperaturas: I. Genesis of calcined and reduced catalysts. *Applied Catalysis A: General*. **2004**, 268:127-138.
72. Keresszegi, C.; Ferri, D.; Mallat, T.; Baiker, A. On the role of CO formation during the aerobic oxidation of alcohols on Pd/Al₂O₃: An *in situ* attenuated total reflection infrared study. *Journal Catalysis*. **2005**, 234:64-75.
 73. Tabor, E.; Jiša, K.; Novakova, J.; Bastl, Z.; Vondrová, A.; Závêta, K.; Sobalík, Z. Role of Pt(0) in bimetallic (Pt,Fe)-FER catalysts in the N₂O decomposition. *Microporous Mesoporous Mater*. **2013**, 65:40-471.
 74. Lucio-Ortiz, C.J.; de la Rosa, J.R.; Ramirez, A.H.; Heredia, J.A.D.; Del Angel, P.; Muñoz-Aguirre, S.; de León-Covián, L.M. Synthesis and characterization of Fe doped mesoporous Al₂O₃ by sol–gel method and its use in trichloroethylene combustion. *Journal of Sol-Gel Science Technology*. **2011**, 58:374-384.
 75. Montanari, T.; Castoldi, L.; Lietti, L.; Busca, G. Basic catalysis and catalysis assisted by basicity: FT-IR and TPD characterization of potassium-doped alumina. *Applied Catalysis A: General*. **2011**, 400:61-69.
 76. Trueba, M.; Trasatti, S.P. “γ-Alumina as a support for catalysts. A review of fundamental aspects”. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2005**, 17:3393-3403.
 77. Lingaiah, N.; Sai Prasad, P.S.; Kanta Rao, P.; Berry, F.J.; Smart, L.E. Structure and activity of microwave irradiated silica supported Pd-Fe bimetallic catalysts in the hydrodechlorination of chlorobenzene. *Catalysis Communications*. **2002**, 3:391-397.

78. Liang, M.; Kang, W.; Xie, K. Comparison of reduction behavior of Fe₂O₃, ZnO and ZnFe₂O₄ by TPR technique. *Journal of Natural Gas Chemistry*. **2009**, 18:110-113.
79. Munteanu, G.; Ilieva, L.; Andreeva, D. Kinetic parameters obtained from TPR data for α -Fe₂O₃ and Au/ α -Fe₂O₃ systems. *Thermochimica Acta*. **1997**, 291:171-177.
80. Mazzieri, V.A.; Grau, J.M.; Yori, J.C.; Vera, C.R.; Pieck, C.L. Influence of additives on the Pt metal activity of naphtha reforming catalysts. *Applied Catalysis General*. **2009**, 354:161-168.
81. Contreras-Andrade, I.; Vázquez-Zavala, A.; Viveros, T. Influence of the synthesis method on the catalytic behavior of Pt and PtSn/Al₂O₃ reforming catalyst. *Energy & Fuel*. **2009**, 23:3835-3841.
82. Do, P. T.; Chiappero, M.; Lobban, L. L.; Resasco, D. E. Catalytic Deoxygenation of Methyl-Octanoate and Methyl-Stearate on Pt/Al₂O₃. *Catalysis Letter*. **2009**, 130:9-18.
83. Mozer, T. S.; Passos, F. B. Selective CO oxidation on Cu promoted Pt/Al₂O₃ and Pt/Nb₂O₅ catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*. **2011**, 36:13369-13378.
84. Sirijaruphan, A.; Goodwin, J. G.; Rice, R. W. Effect of Fe promotion on the surface reaction parameters of Pt/ γ -Al₂O₃ for the selective oxidation of CO. *Journal of Catalysis*. **2004**, 224:304-313.
85. Pojanavaraphan, C.; Luengnaruemitchai, A.; Gulari, E. Catalytic activity of Au-Cu/CeO₂-ZrO₂ catalysts in steam reforming of Methanol. *Applied Catalysis General*. **2013**, 456:135-143.

86. Tian, D.; Liu, Z.; Li, D.; Shi, H.; Pan, W.; Cheng, Y. Bimetallic Ni–Fe total-methanation catalyst for the production of substitute natural gas under high pressure. *Fuel*. **2013**, 104:224-229.
87. Kugai, J.; Miller, J.T.; Guo, N.; Song, C. Oxygen-enhanced water gas shift on ceria-supported Pd–Cu and Pt–Cu bimetallic catalysts. *Journal Catalysis*. **2011**, 277:46-53.
88. Huang, C.; Wang, I.; Lin, Y.; Tseng, Y.; Lu, C. Visible light photocatalytic degradation of nitric oxides on PtOx-modified TiO₂ via sol–gel and impregnation method. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. **2010**, 316:163-170.
89. Delbecq, F.; Sautet, P. Competitive C=C and C=O. Adsorption of α - β -Unsaturated Aldehydes on Pt and Pd Surfaces in Relation with the Selectivity of Hydrogenation Reactions: A Theoretical Approach. *Journal of Catalysis*. **1995**, 152:217.
90. Wade, L.G. Jr., *Química Orgánica*, 2^a. Edición, México, Ed. Prentice Hall Hispanoamericana, S.A. de C.V. **1993**, 323-325, 420-423, 743-744, 800-802.
91. Richard, R.; Ockelford, J.; Giroir-fendler, A.; Gallezot, P. Composition and catalytic properties in cinnamaldehyde hydrogenation of charcoal-supported, platinum catalysts modified by FeCl₂ additives. *Catalysis Letters*. **1989**, 3:53-58.
92. Vorotnikov, V.; Mpourmpakis, G.; Vlachos, D.G.; DFT study of furfural conversion to furan, furfuryl alcohol, and 2-methylfuran on Pd(111). *ACS Catalysis*. **2012**, 2:2496-2504.
93. Cozic, C.; Picton, L.; Garda, M.; Marlhoux, F.; Le Cerf, D. Analysis of arabic gum: Study of degradation and water desorption processes. *Food Hydrocolloids*. **2009**, 23:1930-1934.

94. Broido, A. A simple, sensitive graphical method of treating thermogravimetric analysis data. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. **1969**, 7:1761-1773.
95. Sitthisa, S.; Sooknoi, T.; Ma, Y.; Balbuena, P.B.; Resasco, D.E. Kinetics and mechanism of hydrogenation of furfural on Cu/SiO₂ catalysts. *Journal of Catalysis*. **2011**, 277:1-13.
96. Davis, J.L.; Barteau, M.A. Polymerization of decarbonylation reactions of aldehydes on the Pt(111) surface. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 1782–1792.
97. Davis, J.L.; Barteau, M.A. The interactions of oxygen with aldehydes on the Pd(111) surface. *Surface Science*. **1992**, 268:11-24.
98. An, W.; Sitthisa, S.; Resasco, D.E. Selective conversion of furfural to methylfuran over silica-supported Ni/Fe bimetallic catalysts. *Journal of Catalysis*. **2011**, 284:90-101.
99. Korányi, T. I.; Mihály, J.; Pfeifer, É.; Németh, C.; Yuzhakova, T.; Mink, J. Infrared emission and theoretical study of carbon monoxide adsorbed on alumina-supported Rh, Ir and Pt catalysts. *The Journal of Physical Chemistry A*. **2006**, 110:1817-1823.
100. Rahmani, F.; Haghighi, M.; Estifaei, P. Synthesis and characterization of Pt/Al₂O₃–CeO₂ nanocatalyst used for toluene abatement from waste gas streams at low temperature: Conventional vs. plasma–ultrasound hybrid synthesis methods. *Microporous and Mesoporous Materials*. **2014**, 185:213-223.
101. Cobo, M.; Gonzalez, C. A.; Sanchez, E. G.; Montes, C. Catalytic hydrodechlorination of trichloroethylene with 2-propanol over Pd/Al₂O₃. *Catalysis Today*. **2011**, 172:78-83.

102. Hung, W. C.; Chen, Y. C.; Chu, H.; Tseng, T. K. Synthesis and characterization of TiO_2 and Fe/TiO_2 nanoparticles and their performance for photocatalytic degradation of 1,2-dichloroethane. *Applied Surface Science*. **2008**, 255:2205-2213.
103. Ashok, J.; Kawi, S. Nickel–Iron Alloy Supported over Iron–Alumina Catalysts for Steam Reforming of Biomass Tar Model Compound. *ACS Catalysis*. **2014**, 4:289-301.
104. Barrera, A.; Viniegra, M.; Fuentes, S.; Díaz, G. The role of lanthana loading on the catalytic properties of $\text{Pd/Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ in the NO reduction with H_2 . *Applied Catalysis B: Environmental*. **2005**, 56:279-288.
105. Farrauto, R. J.; Lampert, J. K.; Hobson, M. C.; Waterman, E. M. Thermal decomposition and reformation of PdO catalysts; support effects. *Applied Catalysis B: Environmental*. **1995**, 6:263-270.
106. Lingaiah, N.; Sai Prasad, P.S; Kanta Rao, P.; Berry, F. J.; Smart, L. E. Structure and activity of microwave irradiated silica supported Pd–Fe bimetallic catalysts in the hydrodechlorination of chlorobenzene. *Catalysis Communications*. **2002**, 3:391-397.
107. Medina, A. K.; Hernández, I. Estudio de la dispersión de nanopartículas Pd(Pt) en soportes mesoporosos para reacciones de hidrogenación. Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Azcapotzalco. Tesis de doctorado. **2013**.
108. Rodríguez, L.; Romero, D.; Rodríguez, D.; Sánchez, J.; Domínguez, F.; Arteaga, G. Dehydrogenation of n-butane over $\text{Pd-Ga/Al}_2\text{O}_3$ catalysts. *Applied Catalysis A: General*. **2010**, 37:366-70.

109. Chen, H.; Xu, Z.; Wan, H.; Zheng, J.; Yin, D.; Zheng, S. Aqueous bromate reduction by catalytic hydrogenation over Pd/Al₂O₃ catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*. **2010**, 96:307-313.
110. Triki, M.; Contreras, S.; Medina, F. Pd–Fe/TiO₂ catalysts for phenol degradation with in situ generated H₂O₂. *Journal Sol-Gel Science Technology*. **2014**, 71:96-101.
111. Pan, Y.; Zhang, F.; Wu, K.; Lu, Z.; Chen, Y.; Zhou, Y.; Tang, Y.; Lu, T. Carbon supported Palladium-Iron nanoparticles with uniform alloy structure as methanol-tolerant electrocatalyst for oxygen reduction reaction. *International Journal of Hydrogen Energy*. **2012**, 37:2993-3000.